

Министерство здравоохранения Российской Федерации
государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Уральский государственный медицинский университет»
Кафедра фармации

ПОЛЯРИМЕТРИЯ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Учебно-методическое пособие по фармацевтической химии



Екатеринбург

УГМУ

2015

УДК 615.013: 615.011:615.07

Поляриметрия в фармацевтическом анализе : учебно-методическое пособие по фармацевтической химии. – УГМУ, 2015. – 63 с.

ISBN 978-5-89895-____-__

Рекомендовано к изданию Ученым советом фармацевтического факультета ГБОУ ВПО УГМУ Минздрава России «__»____2015 г. (протокол №__).

Учебно-методическое пособие предназначено для подготовки к практическим навыкам и умениям по фармацевтической химии студентов фармацевтического факультета.

Составители: профессор Петров А.Ю., доцент Зырянов В.А., доцент Мельникова О.А., старший преподаватель Кинев М.Ю., доцент Главатских С.А., ассистент Словеснова Н.В., ассистент Овчаренко П.А., ассистент Кох Е.С.

Ответственный редактор д.фарм.н., профессор А.Ю. Петров

Рецензенты:

Бакулев В.А. – доктор химических наук, профессор

Гаврилин М.В. – доктор фармацевтических наук, профессор

ISBN 978-5-89895-____-__

© УГМУ, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | Стр. |
|---|------|
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛЯРИМЕТРИИ | 6 |
| 1. Поляризация света | 6 |
| 1.1 Основные понятия | 6 |
| 1.2 Поляризация при двойном преломлении | 7 |
| 1.3 Закон Малюса | 8 |
| 2. Поляриметрия и оптическая активность вещества | 9 |
| 2.1 Основные понятия | 9 |
| 2.2 Оптическая активность вещества | 11 |
| 3. Поляризационные устройства и приборы | 11 |
| 3.1 Поляризационные призмы | 13 |
| 3.2 Приборы для поляризационно-оптических исследований | 14 |
| 4. Использование поляриметрических приборов в различных областях промышленности | 20 |
| 4.1 Поляриметр круговой СМ-3 | 20 |
| 4.2 Поляриметр П161-М портативный | 21 |
| 4.3 Полярископ ПКС-250 М | 21 |
| 4.4 Сахариметр универсальный СУ-5 | 22 |
| 4.5 Автоматический поляриметр АР-300 | 23 |
| 4.6 Полуавтоматический поляриметр POLAX-2L | 24 |
| ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «Определение процентного содержания сахара в растворах с помощью поляриметра» | 25 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ | 27 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Примеры решения типовых задач по теме «Поляриметрия» | 29 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Задачи для самостоятельного решения по теме «Поляриметрия» | 32 |

| | |
|---|----|
| ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Общие фармакопейные статьи на поляризметрический метод, представленные в отечественных и зарубежных фармакопеях | 36 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Терминологический словарь | 48 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Методики количественного определения оптически активных веществ с использованием метода поляриметрии | 51 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Инструкция по работе с поляриметром круговым СМ-3 | 53 |

ВВЕДЕНИЕ

Впервые понятие о поляризации света было применено в оптике И. Ньютоном в 1704 г., хотя явления, обусловленные ею, изучались и ранее (открытие двойного лучепреломления в кристаллах Э. Бартолином в 1669 г. и его теоретическое рассмотрение Х. Гюйгенсом в 1678-1690 гг.). Сам термин “поляризация света” предложен в 1808 Э. Малюсом. С его именем и с именами Ж. Био, О. Френеля, Д. Араго, Д. Брюстера и др. связано начало широкого исследования эффектов, в основе которых лежит поляризация света. Существенное значение для понимания поляризации света имело её проявление в эффекте интерференции света. Именно тот факт, что два световых луча, линейно поляризованных под прямым углом друг к другу, при простейшей постановке опыта не интерферируют, явился решающим доказательством поперечности световых волн (Френель, Араго, Т. Юнг, 1816-1819). Поляризация света нашла естественное объяснение в электромагнитной теории света Дж. К. Максвелла (1865-1873).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛЯРИМЕТРИИ

1. ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА

1.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Свет представляет собой сложный электромагнитный процесс, обладающий как волновыми, так и корпускулярными свойствами. В некоторых явлениях (интерференция, дифракция, поляризация) проявляются его волновые свойства. В других явлениях (фотоэффект, эффект Комптона, люминесценция) обнаруживаются корпускулярные свойства. При изучении поляризации нас будут интересовать только волновые свойства света.

Согласно электромагнитной теории свет представляет собой поперечную электромагнитную волну (рис.1).

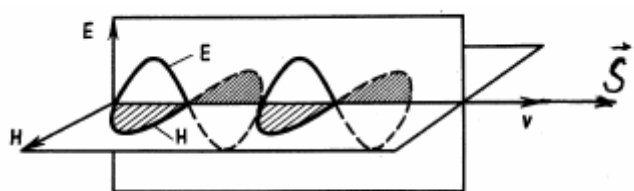


Рис.1. Структура поперечной электромагнитной волны

Векторы напряженности электрического поля \vec{E} и магнитного поля \vec{H} колеблются во взаимно перпендикулярных плоскостях, вектор Умова-Пойнтинга \vec{S} характеризует направление распространения волны (луча). При взаимодействии света с веществом переменное электрическое поле воздействует на отрицательно заряженные электроны атомов и молекул этого вещества, в то время как действие со стороны магнитного поля на заряженные частицы незначительно. Поэтому в процессах распространения света главную роль играет вектор напряженности электрического поля \vec{E} .

Длительность одного акта излучения атома раскаленного тела (источника света) порядка 10^{-8} с. Следующее излучение этого же атома ничем не связано с предыдущим, тем более с излучением огромного числа других атомов излучающего тела. Поэтому в волне естественного света колебания вектора \vec{E} про-

исходят во всевозможных направлениях, перпендикулярных лучу, которые непрерывно меняются.

Преобразование естественной световой волны в такую, в которой направление колебаний вектора напряженности электрического поля \vec{E} определенным образом упорядочено, называется поляризацией света.

Само явление поляризации световых волн доказывает, что они поперечны, так как продольные волны поляризации не подвержены. Если колебания вектора \vec{E} происходят только в одной проходящей через луч плоскости, свет называется плоско (или линейно) поляризованным (рисунок 1). Упорядоченность может заключаться в том, что вектор \vec{E} поворачивается вокруг луча, одновременно колеблясь по величине. В результате конец вектора \vec{E} описывает эллипс, такой свет называется эллиптически поляризованным. Если конец вектора \vec{E} описывает окружность, свет называется поляризованным по кругу. Приборы, при помощи которых осуществляется поляризация света, называются поляризаторами. Поляризованный луч имеет характерные плоскости. Плоскость, в которой колеблется вектор \vec{E} , называется плоскостью колебаний. Плоскость, в которой колеблется вектор \vec{H} , называется плоскостью поляризации. Они взаимно перпендикулярны. На линии их пересечения лежит вектор скорости распространения фронта волны. Эти три вектора составляют правовинтовую систему (рис. 1).

Для световых волн поляризаторами и анализаторами являются кристаллы некоторых веществ, а также обыкновенные плоские зеркала или стопки стеклянных пластинок.

1.2 ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПРИ ДВОЙНОМ ПРЕЛОМЛЕНИИ

При прохождении света через все прозрачные кристаллы, за исключением принадлежащих к кубической системе, наблюдается явление двойного преломления. Это явление заключается в том, что упавший на кристалл луч разделяется внутри кристалла на два луча, распространяющихся с разными скоростями и в различных направлениях. Луч не претерпевает раздвоения только в одном на-

правлении, называемом оптической осью (в одноосных кристаллах). Любая плоскость, проходящая через оптическую ось, называется главным сечением кристалла.

Один из преломленных лучей распространяется во всех направлениях с одинаковой скоростью, подчиняется обычному закону преломления и называется обыкновенным лучом. Другой, называемый необыкновенным, распространяется в кристалле с различными скоростями в зависимости от направления распространения, и для него отношение синусов угла падения и угла преломления не остается постоянным при изменении угла падения.

1.3 ЗАКОН МАЛЮСА

Рассмотрим принципиальную схему установки (рис. 2), состоящую из источника света, двух поляроидов Π и A и фотоэлемента.

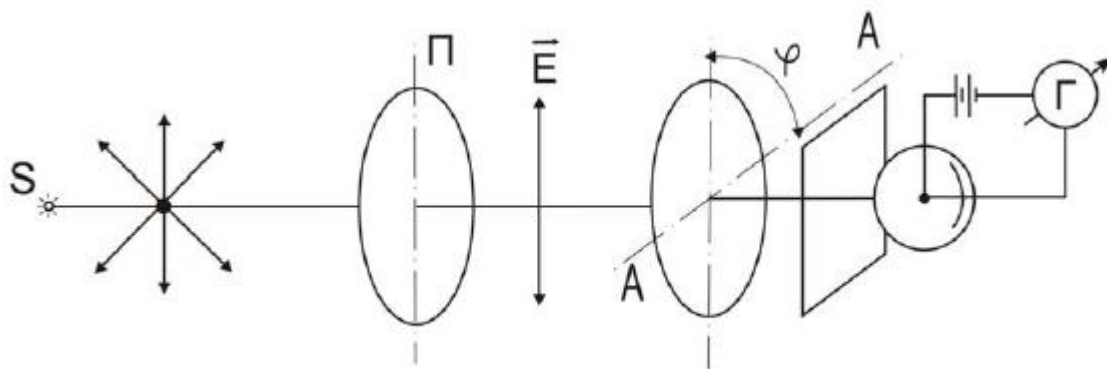


Рис. 2. Принципиальная схема устройства поляриметра

Пройдя сквозь первый поляроид (поляризатор), свет становится плоскополяризованным. Второй поляроид (анализатор) может пропускать только те колебания, которые совпадают с главным направлением AA . Если главные направления поляризатора и анализатора совпадают, то интенсивность проходящего света будет максимальной. Если же анализатор повернуть таким образом, что его главное направление будет составлять угол 90° с главным направлением поляризатора, то интенсивность проходящего света будет равна нулю. Такое положение поляроидов называется скрещенным.

В том случае, когда главные направления поляроидов составляют между собой некоторый угол φ , интенсивность проходящего света будет принимать

промежуточные значения. Найдем зависимость между интенсивностью I и углом φ .

Пусть E_{Π} (рис. 3) – амплитуда вектора напряженности колебания, пропускаемого поляризатором; AA – главное направление анализатора. Амплитуду E_{Π} можно разложить на две взаимно перпендикулярные составляющие E_A и E_{\perp} , одна из которых совпадает с главным направлением анализатора. Колебания, перпендикулярные направлению AA , не проходят через анализатор.

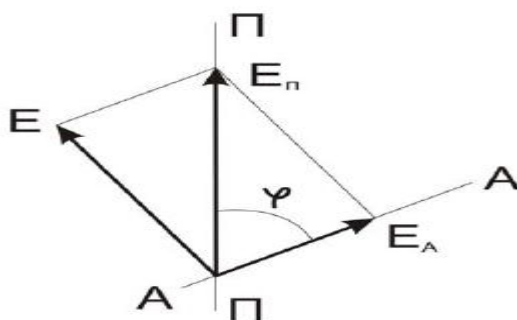


Рис 3. Разложение вектора напряженности электрического поля на составляющие

На рис. 3 видно, что амплитуда выходящего из анализатора света

$$E_A = E_{\Pi} \cos \varphi \quad (1).$$

Интенсивность I пропорциональна квадрату амплитуды:

$$I = I_0 \cos^2 \varphi. \quad (2)$$

Уравнение (2) выражает закон Малюса и показывает, что интенсивность светового луча, прошедшего анализатор, равна интенсивности света до анализатора, умноженной на квадрат косинуса угла между плоскостью поляризации падающего луча и плоскостью поляризации анализатора.

2. ПОЛЯРИМЕТРИЯ И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

2.1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Поляриметрия (от греч. polos – полюс и metreo – измеряю), физико-химический метод исследования, основанный на измерении 1) степени поляризации света и 2) оптической активности, т. е. величины вращения плоскости поляризации света при прохождении его через оптически активные вещества.

Вещества, отклоняющие плоскость поляризации света вправо или влево, называются оптически активными.

Оптическая активность обусловлена наличием в структуре веществ атомов углерода, у которых все четыре заместителя различны. Такой атом углерода называется ассиметрическим (или хиральным) и помечается звездочкой – C*. Лекарственные вещества могут иметь один центр ассиметрии (например, атропина сульфат) или несколько (хинин, левомицетин и др.).

Если вращение плоскости поляризации происходит вправо (по движению часовой стрелки), то вещество называют правовращающим и перед названием его ставят знак «+» (плюс); если вращение плоскости поляризации происходит влево (против часовой стрелки), то вещество называют левовращающим и перед названием его ставят знак «-» (минус).

Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженную в угловых градусах, называют углом вращения и обозначают греческой буквой α .

Величина угла вращения зависит от природы оптически активного вещества, толщины его слоя, температуры, природы растворителя и длины волны света. Как правило, определение оптического вращения проводят при 20°C и при длине волны линии D спектра натрия (589,3 нм).

Оптическая активность чрезвычайно чувствительна к любым изменениям строения вещества и к межмолекулярному взаимодействию, поэтому она может дать ценную информацию о природе заместителей в молекулах (как органических, так и комплексных неорганических соединений), об их конформациях, внутреннем вращении и т.д. Измерения производятся с помощью оптических приборов – поляриметров.

Поляриметрию применяют для исследования оптически активных веществ, их идентификации, и количественного анализа. Измерение вращательной дисперсии – изменения угла вращения при изменении длины волны света (т. е. спектрополяриметрия) – позволяет изучать строение и стереохимические свойства веществ.

Важность определения оптической активности объясняется тем, что фармакологическое действие многих лекарственных веществ зависит от их пространственной конфигурации. Все важнейшие биологические катализаторы (ферменты), и соединения, получаемые на их основе, гормональные вещества, алкалоиды, антибиотики и другие соединения природного происхождения характеризуются оптической активностью.

2.2 ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВА

Оптическая активность – способность среды вызывать вращение плоскости поляризации проходящего через неё света.

Оптическая активность в первый раз была найдена в 1811 г. Д.Ф. Араго в кварце. В 1815 г. Ж.Б. Био нашел её у некоторых жидкостей (в частности, скипидара), а потом растворов и паров многих, основным образом органических, веществ. Он же установил, что угол α поворота плоскости поляризации линейно зависит от толщины l слоя активного вещества (либо его раствора) и концентрации этого вещества (закон Био):

$$\alpha = (a) \times l \times c,$$

где a – коэффициент удельной оптической активности.

Оптически активные вещества разделяются на два типа. Относящиеся к первому из них оптически активны в любом агрегатном состоянии (сахара, камфора, винная кислота), ко второму – активны лишь в кристаллической фазе (кварц, киноварь). У веществ первого типа оптическая активность обусловлена асимметричным строением их молекул, у веществ второго типа – специфичной ориентацией молекул (ионов) в элементарных ячейках кристалла (асимметрией поля сил, связывающих частицы в кристаллической решётке).

3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ УСТРОЙСТВА И ПРИБОРЫ

В простых поляризационных устройствах – поляризаторах для получения полностью либо частично поляризованного света употребляется одно из трёх физических явлений:

- 1) поляризация при отражении либо преломлении света на границе раздела двух прозрачных сред;
- 2) линейный дихроизм*;
- 3) двойное лучепреломление*.

Свет, отражённый от поверхности, разделяющей две среды с различными показателями преломления n , постоянно частично поляризован. Если же луч света падает на границу раздела под углом, тангенс которого равен отношению абсолютных характеристик преломления второй и первой сред (их относительный показатель преломления $n = n_2/n_1$), то отражённый луч поляризован полностью. Недочеты отражательных поляризаторов: малый коэффициент отражения и мощная зависимость степени поляризации от угла падения. Преломленный луч частично поляризован, причём его степень поляризации монотонно растёт с увеличением угла падения. Пропуская свет последовательно через несколько прозрачных плоскопараллельных пластинок, можно достичь того, что степень поляризации прошедшего света будет значительна.

Среды, владеющие оптической анизотропией*, различно поглощают лучи разных поляризаций. Если толщина пластинки, вырезанной из анизотропного кристалла (с полосами поглощения в подходящей области диапазона) параллельно его оптической оси, достаточна, чтоб один из лучей поглотился фактически нацело, то прошедший через пластинку свет будет полностью поляризован.

Пластинки из оптически анизотропных материалов, вносящие сдвиг фазы между двумя взаимно перпендикулярными компонентами электрического вектора E проходящего через них излучения (соответствующими двум линейным поляризациям), называют фазовыми, либо волновыми, пластинками и предусмотрены для конфигурации состояния поляризации излучения. Так, циркулярные или эллиптические поляризаторы традиционно представляют собой совокупность линейного поляризатора и фазовой пластинки. Для получения света, поляризованного по кругу (циркулярно), используют фазовые пластинки, вносящие сдвиг фазы в 90° (пластинка четверть длины волны). Двойные лучепре-

ломляющие фазовые пластинки изготавливают как из материалов с естественной оптической анизотропией (к примеру, кристаллов), так и из веществ, анизотропия которых индуцируется приложенным извне действием (наведенная анизотропия): электрическим полем, механическим напряжением и др. Используются также отражательные фазовые пластинки, к примеру, ромб Френеля*.

3.1 ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ПРИЗМЫ

Поляризационные призмы служат линейными поляризаторами, с их помощью получают линейно поляризованное оптическое излучение. Традиционно поляризационные призмы состоят из двух либо более трёхгранных призм, по меньшей мере, одна из которых вырезается из оптически анизотропного кристалла. Конструктивно поляризационные призмы выполняют так, что проходящее через них излучение обязано преодолеть наклонную границу раздела двух сред, на которой условия преломления света для компонент светового пучка, поляризованных в двух взаимно перпендикулярных плоскостях, резко различаются. В частности, для одной из этих компонент на границе раздела могут выполняться условия полного внутреннего отражения, в итоге чего через поляризационную призму проходит только другая компонента. Таковы, к примеру, обширно распространённые однолучевые призмы Николя* и Фуко*.

Также применяют поляризационные призмы, в которых кристаллическая пластинка вклеена меж двумя призмами из стекла, показатель преломления которого близок к большему показателю преломления кристалла. В таких поляризационных призмах проходит луч обыкновенный*, а отражается луч необыкновенный*. Для того чтобы один из лучей претерпевал на границе раздела (клейки) полное внутреннее отражение, выбирают определённые значения преломляющих углов трёхгранных призм и, как правило, определённые ориентации оптических осей кристаллов, из которых они вырезаны. Такое отражение происходит, если углы падения лучей на поляризационную призму не превосходят неких предельных значений, как в призмах Глана–Томсона, Глана, Глазбрука, Франка–Риттера, Рошона, Сенармона, Волластона и др.

Для поляризационных призм, как правило, характерна незначительная апертура* полной поляризации, но они фактически лишены хроматической* абберации*.

3.2 ПРИБОРЫ ДЛЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННО-ОПТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В настоящее время существует множество устройств для поляризационно-оптических исследований, которые различает чрезвычайное обилие, как сфер внедрения, так и конструктивного дизайна и принципов действия. Их применяют для фотометрических измерений, для исследований в микроскопии, в поляриметрии и сахариметрии, в скоростной фото- и киносъёмке, геодезических устройствах, в системах оптической локации и оптической связи, в схемах управления лазеров, для физических исследований электронной структуры атомов, молекул и твёрдых тел и др.

В качестве примера рассмотрим один из простых круговых поляриметров.

ПОЛЯРИМЕТР СМ-3

Поляриметр СМ-3 предназначен (рис. 4) для определения угла поворота плоскости поляризации в жидких и растворах твердых оптически активных веществ.

В практической работе используются поляриметры различных систем, основанные на одном и том же принципе работы.

Внешний вид поляриметра. Поляриметр состоит из осветителя 1 (рис. 4), поляризатора 2, головки анализатора 3 с отсчетной шкалой, укрепленных в корпусе, установленном на штативе.

Поляризатор и анализатор представляют собой поляроидные пленки, помещенные между двумя защитными стеклянными пластинками.

Внутри осветителя находится газоразрядная натриевая лампа, которая дает монохроматический свет с длиной волны 589 нм.

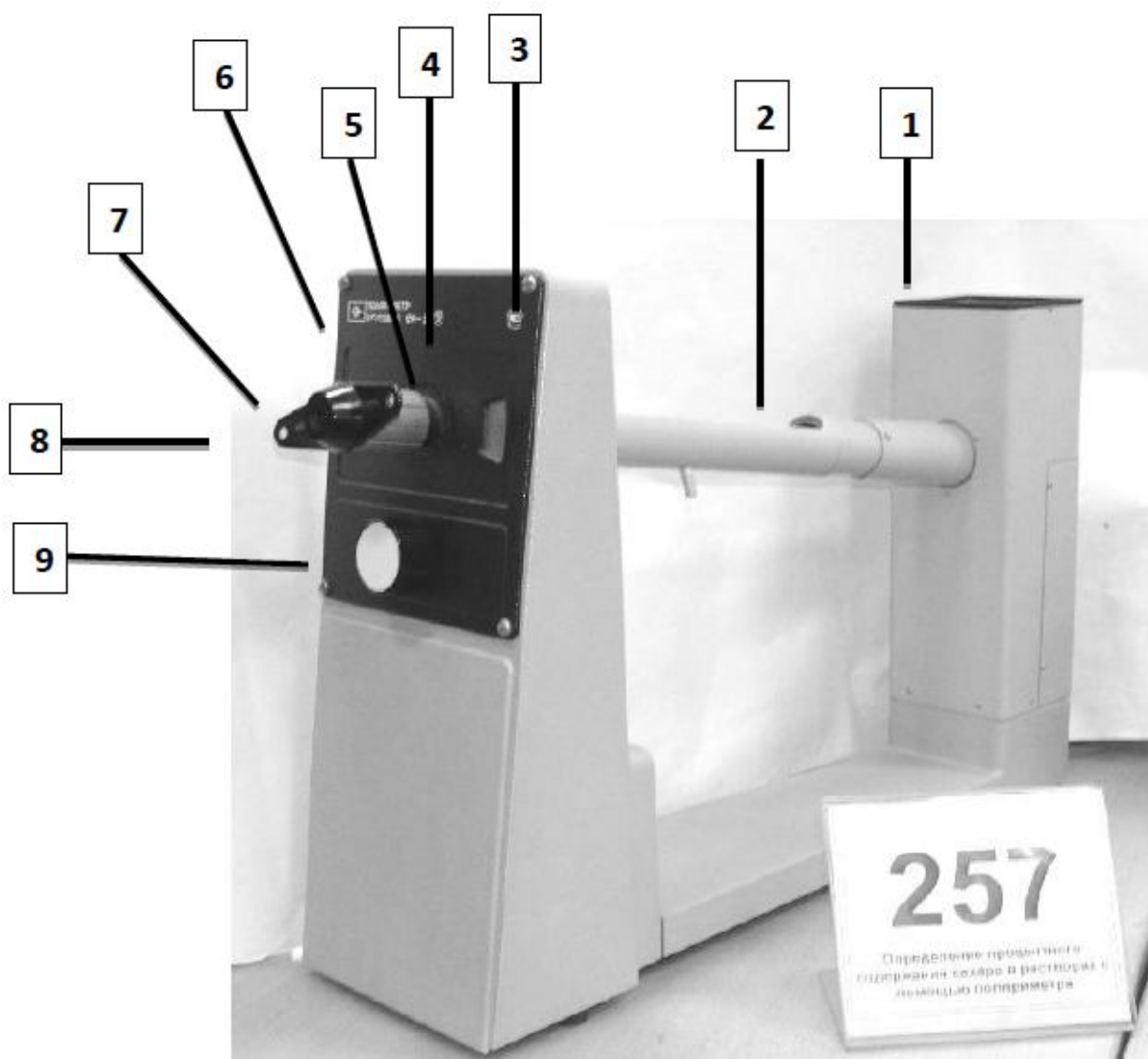


Рис. 4. Общий вид поляриметра кругового СМ-3

Оптическая система прибора. Свет от источника излучения через свето-фильтр (или матовое стекло) попадает на призму-поляризатор, которая образует на выходе два разделенных поляризованных пучка, причем потоки в каждом из них равны. Поляризатор установлен так, что плоскости поляризации обоих пучков составляют один и тот же угол с плоскостью поляризации анализатора. Если на пути обоих пучков установлена кювета с раствором, то плоскости поляризации будут повернуты и один из пучков будет больше ослаблен анализатором, чем другой. Поворот компенсатора позволит скомпенсировать указанное изменение потока. Одновременно вращается шкала, которая подсвечена через призму и наблюдается в лупу. Через зрительную трубу наблюдается окраска

зон поля (поле зрения может быть разделено на две или три зоны в зависимости от разновидности конструкции прибора).

Отсчетное устройство состоит из неподвижного лимба 4 с круговой шкалой, на котором нанесены градусные деления, и двух вращающихся одновременно нониусов 5, анализатора, вращающегося синхронно с нониусами, зрительной трубки 7 и фрикционного устройства с маховичком 9. На лимбе нанесена градусная шкала от 0° до 360° с ценой деления 1° . Нониус позволяет измерять с точностью $0,02^\circ$. Нулевой отсчет одного нониуса смещен на $180,00^\circ$ по отношению к другому. Для большей точности измерений пользуются обоими нониусами. Отсчет по нониусам производится с помощью двух небольших луп 8. Поляризатор укреплен неподвижно.

Кювета для раствора представляет собой стеклянную трубку с утолщением, необходимым для сбора пузырьков воздуха. На концах кюветы имеются металлические гайки, закрепляющие торцевые стеклянные пластинки [6].

Принцип измерения угла вращения оптически активных веществ.

В качестве примера для описания принципа работы поляриметра выбрана конструкция с трехзонной системой визуализации. Принципиальных различий в интерпретации видимых полей при двухзонной и трехзонной визуализаций нет.

Рассмотрим сначала случай, когда кювета заполнена прозрачным веществом, не проявляющим естественной оптической активности, например воздухом или чистой водой. Поляризатор в приборе установлен так, что боковые части пучка падают на анализатор с вертикальным направлением световых колебаний (векторы \vec{E}_1 и \vec{E}_2 на рис. 5а, 5б, 5в). Геометрическая ось кварцевой пластинки, перекрывающей среднюю часть пучка, в установке расположена вертикально (рис. 5а, 5б, 5в). При этом не следует путать геометрическую ось с оптической осью кварца, которая в данном случае перпендикулярна плоскости пластинки и совпадает с осью системы. Кварц, как уже говорилось, является оптически активным веществом. Поэтому в средней части пучка плоскость по-

ляризации поворачивается на небольшой угол $2\beta = (5-7)^\circ$ (вектор \vec{E}_3 на рис. 5а, 5б, 5в) по отношению к плоскости колебаний крайних пучков.

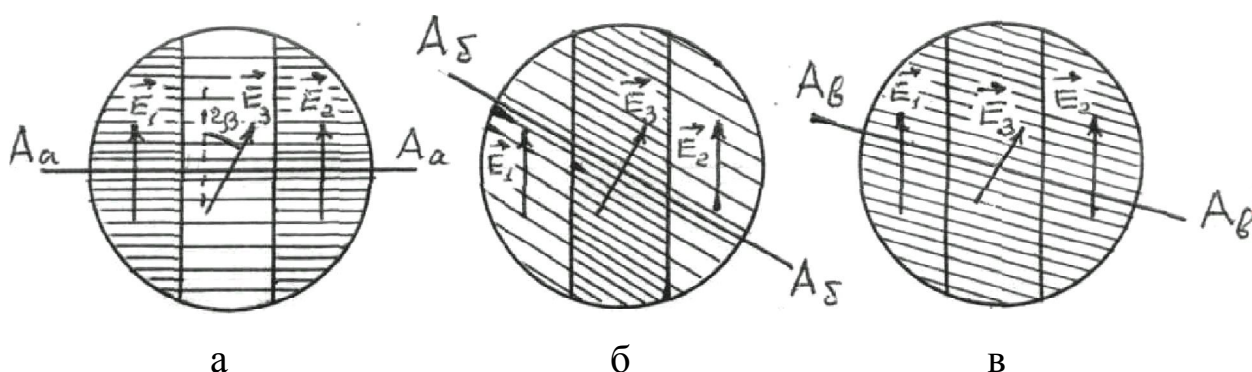


Рис. 5. Поле зрения поляриметра с кюветой, заполненной чистой водой

Примечание. Направления колебаний анализатора, показанные штриховкой, обеспечивают: а) гашение боковых полей зрения ($AaAa \perp \vec{E}_1, \vec{E}_2$) при частичном просветлении среднего поля; б) гашение среднего поля ($AбAб \perp \vec{E}_3$) при частичном просветлении боковых полей; в) равное затемнение тройного поля зрения (чувствительное положение анализатора)

Если анализатор находится в положении, при котором плоскость его колебаний $AaAa$ перпендикулярна направлениям колебаний и в боковых частях пучка (рис. 5а), то оба боковых поля зрения будут черными, а среднее поле будет слегка просветленным. Если плоскость колебаний анализатора $AбAб$ перпендикулярна к плоскости колебаний \vec{E}_3 в средней части пучка (рис. 5б), то будет обратное явление. Очевидно, что все три поля зрения будут иметь одинаковое освещение только при положениях анализатора $AвAв$ и $AгAг$, которые симметричны относительно положений $AaAa$ и $AбAб$ (рис. 6).

Ясно, что положение $AвAв$ более выгодно в отношении точности установки на равенство освещенностей, благодаря физиологическим особенностям глаза, более чувствительного к изменениям малых интенсивностей. Это положение называется чувствительным положением анализатора (рис. 5в). Оно характеризуется тем, что:

а) незначительное вращение ручки анализатора вызывает резкое изменение освещенности наблюдаемых частей поля зрения;

б) наблюдаемое тройное поле при установке на равномерную освещенность его частей будет темным.

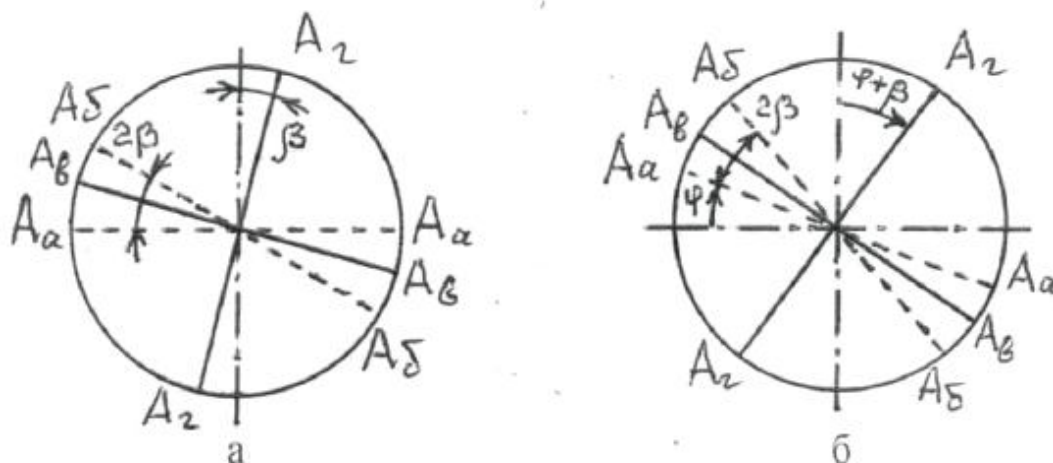


Рис. 6. Направления колебаний A_5A_5 и A_6A_6 анализатора, обеспечивающие равномерную освещенность тройного поля при отсутствии (а) и наличии (б) оптически активного вещества (правое вращение, φ – угол поворота). A_5A_5 – чувствительное положение анализатора

Пусть в установку, находящуюся в нулевом положении (рис. 5в), поместили кювету с раствором сахара. В этом случае направления колебаний в каждой из трех частей поля зрения повернутся на угол φ , равный углу поворота плоскости поляризации света в испытуемом веществе. В растворе сахара этот поворот происходит по часовой стрелке, если смотреть навстречу ходу лучей света (так называемое правое вращение). Конечно, на этот угол φ надо повернуть анализатор, чтобы опять достигнуть равной освещенности тройного поля зрения (рис. 6б).

Положение анализатора может быть однозначно определено с помощью отсчетного устройства. Основная шкала этого устройства (лимб) имеет цену деления, равную 1° . Внутри лимба на подвижной втулке, связанной с анализатором, нанесены два нониуса с ценой деления $0,05^\circ$. Снятие отсчета проводится так же, как на штангенциркуле. Сначала с точностью до 1° определяют, насколько повернута шкала нониуса по отношению к шкале лимба, затем по штрихам нониуса, совпадающим со штрихами шкалы лимба, отсчитывают доли градуса с точностью до $0,05^\circ$.

Ход работы:

1. Окуляр зрительной трубы и лупу шкалы устанавливают (при помощи вращения их оправ) на максимальную резкость изображения так, чтобы вертикальная линия, разделяющая поле зрения три (две) зоны, была четко видна, а в поле зрения лупы ясно были видны штрихи и цифры нижней шкалы и нониуса (верхней шкалы).

2. Установка прибора на 0. Для этого добиваются полной однородности зон поля зрения с помощью рукоятки передачи. При этом нулевые деления шкалы и нониуса должны совпадать. В противном случае с помощью ключа перемещают нониус до совмещения его нулевого деления с нулевым делением шкалы.

3. Заполнение поляриметрической кюветы. Перед наполнением кювету промывают испытуемым раствором два раза; жидкости наливают столько, чтобы она выступала поверх краев трубки. Выжидают некоторое время, чтобы пузырьки газа поднялись вверх. Закрывают кювету чистым стеклом.

4. Поляриметрическую кювету с испытуемым раствором вкладывают в камеру прибора, при этом изменяется однородность зон поля зрения. Вращением рукоятки передачи уравнивают их освещенность.

5. Производят отсчет показаний с точностью до 0,01.

6. Затем повторяют уравнивание освещенностей зон поля зрения, и снова проводят отсчет показаний, повторяя 5 раз. Берут среднее арифметическое и принимают за результат.

Выбор светофильтра:

1. Если при исследовании бесцветных или слабоокрашенных растворов не наблюдается различие в оттенках окраски зон поля зрения, то поворотную обойму ставят в положение, соответствующее обозначению «М». При этом положении в оптическую систему вводится матовое стекло.

2. Если при поляризации бесцветных или слабоокрашенных растворов наблюдается некоторое различие в оттенках окраски зон поля зрения, затрудняющее приведение поля зрения к однородности, то поворотную обойму ставят

в положение, соответствующее обозначению «С». При этом положении в оптическую систему вводится светофильтр.

3. В случае работы с темноокрашенными растворами обойму ставят в положение без обозначения, что соответствует максимальной интенсивности освещения поля зрения.

4. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИХ ПРИБОРОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

4.1 ПОЛЯРИМЕТР КРУГОВОЙ СМ-3

Поляриметр СМ-3 предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными и однородными растворами и жидкостями с целью определения их концентрации. Поляриметр визуального типа удобен в эксплуатации, обладает высокой надежностью и точностью измерений, соответствует современным эстетическим и эргономическим требованиям.

Поляриметр СМ-3 (рис.7) применяется в различных отраслях промышленности: пищевой, химической, полиграфической.



Рис. 7. Поляриметр круговой СМ-3

4.2 ПОЛЯРИМЕТР П161-М ПОРТАТИВНЫЙ

Поляриметр П161-М (рис.8) предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными и однородными растворами и жидкостями.

Поляриметр П161-М применяется в лабораториях пищевой, химической промышленности и других отраслях науки и производства для определения концентрации растворов оптически активных веществ, таких как сахар, глюкоза, белок по углу вращения плоскости поляризации. Рекомендуется больным сахарным диабетом для индивидуального контроля содержания сахара в моче.



Рис. 8. Поляриметр П161-М портативный

4.3 ПОЛЯРИСКОП ПКС-250 М

Полярископ ПКС-250 М (рис.9) предназначен для определения двойного лучепреломления в плоских заготовках и изделиях из прозрачных и слабоокрашенных материалов.

Полярископ ПКС-250 М используется: для количественной оценки величины двойного лучепреломления методом Сенармона с погрешностью не более 10 нм; для оценки распределения двойного лучепреломления в объекте по интерференционной окраске; для исследований распределения двойного лучепреломления в объекте в свете, поляризованном по кругу.

Достоинства полярископа: большое просматриваемое поле позволяет контролировать крупногабаритные заготовки и детали, а также производить одновременный контроль нескольких образцов.



Рис. 9. Полярископ ПКС-250 М

4.4 САХАРИМЕТР УНИВЕРСАЛЬНЫЙ СУ-5

Сахариметр СУ-5 (рис.10) предназначен для измерения концентрации сахарозы в растворах по углу вращения плоскости поляризации.

Сахариметр СУ-5 применяется для контроля технологических процессов на предприятиях пищевой, перерабатывающей, фармацевтической, химической и других отраслей промышленности, а также для контроля качества пищевых продуктов.



Рис. 10. Сахариметр универсальный СУ-5

4.5 АВТОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛЯРИМЕТР AP-300

AP-300 (рис. 11) - первый полностью автоматический поляриметр от компании ATAGO. Для него характерна простота, надежность, большой список аксессуаров и невысокая стоимость. Процедура выполнения измерения очень проста: достаточно лишь заполнить исследуемой жидкостью специальную кювету, установить на направляющие в испытательной камере и нажать на кнопку Старт. Автоматический поляриметр AP-300 в основном используется для измерения угла вращения в фармацевтической, парфюмерной, косметической, промышленной, химической и продовольственной индустрии. Встроенная международная сахарная шкала широко используется в сахарной промышленности [14].



Источник: <http://atago-russia.com/polyarimetry-i-saharimetry/ap-300-avtomaticheskij-polyarimetr>

Рис. 11. Автоматический поляриметр AP-300

4.6 ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКИЙ ПОЛЯРИМЕТР POLAX-2L

POLAX-2L (рис.12) - полуавтоматический поляриметр, предназначен для измерения оптического угла вращения оптически активных веществ. В прибор встроена функция двойной скоростной настройки регулировки полукругов поля измерения. Быстрый режим - позволяет быстро настроить полуавтоматический поляриметр на выведение примерных показаний посредством продолжительного вращения анализатора. Медленный режим - позволят точно настроить поляриметр на вращение анализатора на шаг в $0,05^\circ$. В тот момент, когда полукруги будут выровнены по интенсивности освещения, на цифровом дисплее появится значение угла вращения или сахарных градусов, в зависимости от положения переключателя шкал [15].



Источник: <http://atago-russia.com/polyarimetry-i-saharimetry/polax-2l-poluavtomaticheskii-polyarimetr>

Рис. 12. Полуавтоматический поляриметр AP-300

Поляриметр широко используется и фармацевтической и химической промышленности для контроля качества продукции [15].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ САХАРА В РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИМЕТРА»

Для проведения лабораторной работы выбрана конструкция поляриметра с двухзонной системой визуализации.

1. Включить прибор.

2. Окуляр зрительной трубы и лупу шкалы установить (при помощи вращения их оправ) на максимальную резкость изображения так, чтобы вертикальная линия, разделяющая поле зрения на две половины, была четко и ясно видна, а в поле зрения лупы четко и ясно были видны штрихи и цифры шкалы и нониуса.

3. Поместить в камеру поляриметрическую кювету с дистиллированной водой и вращением рукоятки кремальерной передачи добиться полной однородности освещенности обеих половин поля зрения.

4. Наблюдая в верхний окуляр, отсчитать нулевую отметку угла φ_0 с точностью до десятых долей деления шкалы. Эту операцию проделывают не менее трех раз, каждый раз, заново устанавливая анализатор на одинаковую освещенность поля зрения. Определить среднее ее значение $\overline{\alpha}_0$.

5. Поместить вместо трубки с водой трубку с раствором оптически активного вещества известной концентрации и установить анализатор на одинаковую освещенность поля зрения. Отсчитать угол α поворота плоскости поляризации раствором этой концентрации с точностью до десятых долей деления шкалы. Измерение провести не менее трех раз, каждый раз устанавливая анализатор на одинаковую освещенность поля зрения.

6. Поскольку нулевая отметка α_0 может быть смещена относительно нуля основной шкалы, то действительный угол поворота плоскости поляризации раствором данной концентрации рассчитывается по разности $\alpha_1 = \alpha_0 - \overline{\alpha}_0$.

7. Измерения, указанные в п. 5 и 6, повторить для всех заданных растворов-эталонов (не менее трех) с известными концентрациями. Результаты записать в таблицу 1.

Таблица 1

Результаты определения угла поворота плоскости поляризации света и концентрации сахара в растворе

| Концентрация раствора, С% | Определяемая величина | Номер опыта | | | Среднее значение |
|---------------------------|---|-------------|---|---|------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| $C_1 =$ | α | | | | $\alpha_1 =$ |
| | $\alpha_1 = \alpha_0 - \overline{\alpha_0}$ | | | | |

| Концентрация раствора, С% | Определяемая величина | Номер опыта | | | Среднее значение |
|---------------------------|---|-------------|---|---|------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| $C_x =$ | α | | | | $\alpha_x =$ |
| | $\alpha_x = \alpha_0 - \overline{\alpha_0}$ | | | | |

8. Поместить в поляриметр кювету с раствором неизвестной концентрации и повторить операции как указано в п.5 и 6. Определить угол α_0 поворота плоскости поляризации раствором неизвестной концентрации. Измерение провести не менее трех раз и вычислить среднее значение.

9. Рассчитать относительную погрешность измерения угла поворота плоскости поляризации по общим правилам.

10. На миллиметровой бумаге построить график зависимости угла поворота плоскости поляризации (откладывают по оси ординат) от концентрации раствора с указанием погрешности измерения α_0 для каждой экспериментальной точки.

11. По полученному в п. 8 углу поворота плоскости поляризации α_0 для раствора с неизвестной концентрацией по графика определить его концентрацию [8].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия: в двух частях; издание второе, переработанное и дополненное. Москва: «Высшая школа», 1993.
2. Бирюлин Ю.С., Поляков Ю.А., Слуев В.И. Лабораторные работы по физике. Оптика. Учебно-методическое пособие – М.: Академия ГПС МЧС России, 2008. – 95 с.
3. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев : б.н., 1987. стр. 369-375.
4. Государственная Фармакопея Республики Беларусь. Первое издание. Минск :«Центр экспертиз и испытаний в здравоохранении», 2006.
5. Государственная фармакопея российской федерации. Москва : Научный центр экспертизы средств медицинского применения, 2007. Т. XII.
6. Государственная фармакопея союза советских социалистических республик. Москва : Медицина, 1968. Т. X.
7. Государственная фармакопея союза советских социалистических республик. Одиннадцатое издание, выпуск I. Москва: «Медицина», 1987.
8. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики: Учеб. пособие для втузов. – М.: Высшая школа, 1999. – 718 с.
9. Савельев И.В. Курс общей физики в 4 т. (т.4), М., Кнорус, 2009.
10. Международная фармакопея. Женева : Медицина, 1990. Т. III.
11. Методические указания к лабораторным работам по курсу физики оптика часть 1. Краснодар – / Фомин В. В., Колесникова Т. П., Разнован О. Н., под ред.Тропина В. В. – Краснодар, 2006. – 79 с.
12. Саушкина А.С. Сборник задач по фармацевтической химии: Учебное пособие по фармацевтической химии для студентов фармацевтических вузов и фармацевтических факультетов медицинских вузов / Под ред. Беликова В.Г. – Пятигорск: Изд-во ПятГФА, 2003. стр. 274.
13. Трофимова Т.И. Курс физики: Учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1999. – 542 с.

14. Интернет сайт компании «АТАГО». Режим доступа: <http://atago-russia.com/polyarimetry-i-saharimetry/ap-300-avtomaticheskij-polyarimetr> (31.10.2015)

15. Интернет сайт компании «АТАГО». Режим доступа: <http://atago-russia.com/polyarimetry-i-saharimetry/polax-2l-poluavtomaticheskij-polyarimetr> (31.10.2015)

16. Валиев А.Х., Георгиянц В.А., Здорик А.А. Разработка и валидация методики количественного определения азитромицина / А.Х. Валиев, В.А. Георгиянц, А.А. Здорик // Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина. Фармация. – 2012. - №10 (129). - Вып. 18/2. - С. 107-110

17. Проект ОФС «Поляриметрия». Режим доступа: http://www.rosminzdrav.ru/system/attachments/attaches/000/019/604/original/9._%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%B5%D0%BA%D1%82_%D0%9E%D0%A4%D0%A1_%D0%9F%D0%BE%D0%BB%D1%8F%D1%80%D0%B8%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F.doc?1395223312 (01.11.2015)

18. Валиев А.Х., Георгиянц В.А., Здорик А.А. Определение цефазолина методом поляриметрии / А.Х. Валиев, В.А. Георгиянц, А.А. Здорик // Фармация. 2013.-№ 8.-С.14-16.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ
ПО ТЕМЕ «ПОЛЯРИМЕТРИЯ»

1. Рассчитайте удельное вращение кислоты аскорбиновой, если угол вращения 2% раствора в кювете с толщиной слоя 20 см равен $+0,96^\circ$.

Расчёт ведут по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{l \times C} \quad (3)$$

Удельное вращение равно:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0,96 \times 100}{2 \times 2} = (+24)$$

2. Соответствует ли кислота глютаминовая требованиям ФС по величине удельного вращения (должно быть от $+30,5^\circ$ до $+33,5^\circ$), если угол вращения 5% раствора испытуемого образца разведённой хлористоводородной кислоты в кювете с толщиной слоя 1 дм равен $+1,48^\circ$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1,48 \times 100}{1 \times 5} = (+29,6)$$

3. Рассчитайте угол вращения 5% раствора кислоты глютаминовой в разведённой хлористоводородной кислоте, если удельное вращение в этих условиях согласно ФС равно $+32^\circ$, а длина кюветы – 20 см.

Преобразуя формулу (3), можно найти угол вращения:

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \times l \times C}{100} = \frac{32 \times 2 \times 5}{100} = (+3,2^\circ)$$

4. Рассчитайте удельное вращение апоморфина гидрохлорида, если для его определения навеску массой 0,75 г растворили в 50 мл 0,02 моль/л раствора хлористоводородной кислоты. Угол вращения полученного раствора в кювете длиной 3,0 дм равен $(-2,26^\circ)$.

Рассчитаем концентрацию полученного раствора апоморфина в хлористоводородной кислоте.

$$C = \frac{0,75 \times 100}{50} = 1,5\%$$

Затем по формуле (3) определяем удельное вращение раствора апоморфина гидрохлорида:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,26 \times 100}{3 \times 1,5} = (-50,2^\circ)$$

5. Рассчитайте верхний предел возможного значения угла вращения 5% водного раствора атропина сульфата при длине кюветы 20 см, если согласно ФС удельное вращение не должно превышать $(-0,6^\circ)$.

$$\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \times l \times C}{100} = \frac{-0,6 \times 2 \times 5}{100} = (-0,06^\circ)$$

6. Рассчитайте удельное вращение дигитоксина в пересчёте на сухое вещество, если угол вращения раствора 0,25 г дигитоксина в 25мл хлороформа в кювете длиной 20 см равен +0,44°. Потеря в массе при высушивании испытуемого образца дигитоксина 1,0%.

$$C = \frac{0,25 \times 100}{25} = 1,0\%$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100 \times 100}{l \times C \times (100 - B)} = \frac{0,44 \times 100 \times 100}{2 \times 1 \times (100 - 1)} = (+22,22^\circ)$$

7. Идентифицируйте хлористоводородную соль хинина по величине удельного вращения, если угол вращения 3% раствора испытуемого лекарственного вещества в 0,1 моль/л растворе хлористоводородной кислоты при использовании кюветы длиной 3 дм равен (– 20,02°), потеря в массе при высушивании анализируемого образца составляет 9,2%.

Удельное вращение 3% раствора в 0,1 моль/л растворе хлористоводородной кислоты должно быть согласно ФС в пересчёте на сухое вещество для хинина гидрохлорида (–245°), для хинина дигидрохлорида (–225°).

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100 \times 100}{l \times C \times (100 - B)} = \frac{-20,02 \times 100 \times 100}{3 \times 3 \times (100 - 9,2)} = (-244,98) \approx (-245^\circ)$$

С помощью поляриметрии было идентифицировано вещество – хинина гидрохлорид.

8. Установите подлинность одного из производных тетрациклина по удельному вращению, если угол вращения раствора 0,25 г испытуемого лекарственного вещества в 25 мл 0,01 моль/л раствора хлористоводородной кислоты при использовании кюветы длиной 10 см равен (– 2,68°). Потери в массе при высушивании испытуемого образца -2%.

Удельное вращение в пересчёте на сухое вещество в указанных выше условиях согласно ФС должно быть для тетрациклина гидрохлорида от -239° до – 258°, тетрациклина от – 265° до -275°.

$$C = \frac{0,25 \times 100}{25} = 1,0\%$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100 \times 100}{l \times C \times (100 - B)} = \frac{-2,68 \times 100 \times 100}{1 \times 1 \times (100 - 2,0)} = (-273,46^\circ)$$

Полученное значение удельного вращения исследуемого вещества соответствует тетрациклину.

9. Оцените количественное содержание декстрана (X, %) в кровезаменяющем растворе «Полиглюкин» (должно быть согласно ФС 5,5-6,5%), если угол вращения анализируемого раствора в кювете длиной 30 см равен + 34,38°. Удельное вращение декстрана +199,3°.

Из формулы (1) следует, что количественное содержание вещества можно определить по формуле:

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha]_D^{20} \times l}$$
$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha]_D^{20} \times l} = \frac{+34.38^\circ \times 100}{+199,3^\circ \times 3} = 5,75\%$$

Ответ: соответствует требованиям ФС.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ ПО ТЕМЕ «ПОЛЯРИМЕТРИЯ»

1. Рассчитайте удельное вращение кислоты аскорбиновой, если угол вращения 2% водного раствора в кювете с толщиной слоя 20 см равен $+0,96^\circ$ (ответ: $+24^0$).

2. Соответствует ли кислота глютаминовая требованиям ФС по величине удельного вращаения (должно быть от $30,5^\circ$ до $33,5^\circ$), если угол вращения 5% раствора испытуемого образца в разведенной хлористоводородной кислоте в кювете с толщиной слоя 1 дм равен $+1,48^\circ$ (ответ: $+29,6^\circ$, не соответствует ФС).

3. Рассчитайте угол вращения 5% раствора кислоты глютаминовой в разведенной соляной кислоте, если удельное вращение в этих условиях согласно ФС равно $+32^\circ$, а длина кюветы – 20 см. (ответ: $+3,2^\circ$)

4. Рассчитайте удельное вращение апоморфина гидрохлорида, если для его определения навеску массой 0,75 г растворили в 50 мл 0,02 моль/л раствора хлористоводородной кислоты. Угол вращения полученного раствора в кювете длиной 3,0 дм равен $-2,26^\circ$. (ответ: $-50,2^\circ$)

5. Рассчитайте верхний предел возможного значения угла вращения 5% водного раствора атропина сульфата при длине кюветы 20 см, если согласно ФС удельное вращение не должно превышать $-0,6^\circ$. (ответ: $-0,06^\circ$)

6. Рассчитайте удельное вращение дигитоксина в пересчете на сухое вещество, если угол вращения раствора 0,25 г дигитоксина в 25 мл хлороформа в кювете длиной 20 см равен $+0,44^\circ$. Потеря в массе при высушивании испытуемого образца дигитоксина 1,0%. (ответ: $+17,8^\circ$)

7. Рассчитайте интервал возможных значений угла вращения 0,5% раствора кортизона ацетата в ацетоне, если удельное вращение должно быть согласно ФС от $+178$ до $+194^\circ$. Длина кюветы – 20 см. (ответ: $+(1,78-1,94)^\circ$)

8. Рассчитайте удельное вращение глюкозы в пересчете на сухое вещество, если угол вращения раствора 1,25 г испытуемого образца глюкозы в 25 мл воды в кювете длиной 10 см равен $+2,56^\circ$. Потеря в массе при высушивании – 1,54%. (ответ: $+52,0^\circ$)

9. Рассчитайте интервал возможных значений угла вращения ментола, если согласно ФС удельное вращение 10% раствора ментола в 95% этаноле должно иметь значения от -49° до -51° . Длина кюветы – 20 см. (ответ: от $-9,8^\circ$ до $-10,2^\circ$)

10. Установите подлинность одного из производных тетрациклина по удельному вращению, если угол вращения раствора 0,25 г испытуемого лекарственного вещества в 25 мл 0,01 моль/л раствора хлористоводородной кислоты при использовании кюветы длиной 10 см равен $-2,68^\circ$. Потеря в массе при высушивании испытуемого образца – 2,0%. Удельное вращение в пересчете на сухое вещество в указанных выше условиях согласно ФС должно быть для тетрациклина гидрохлорида от -239° до -258° , тетрациклина – от -265° до -275° . (ответ: испытуемое вещество – тетрациклин – $[\alpha]_D^{20} = -273,5^\circ$)

11. Рассчитайте значение удельного вращения 0,25% раствора ампициллина натриевой соли в 0,02 моль/л растворе гидрофталата калия, если угол вращения этого раствора в кювете длиной 20 см равен $+1,38^\circ$. Оцените полученное значение в соответствии с требованиями ФС (должно быть от $+258^\circ$ до $+287^\circ$). (ответ: $+279^\circ$, соответствует ФС)

12. Соответствует ли содержание декстрана в полифункциональном кровезамени «Полифер» требованиям ФС (должно быть 5,5 – 6,6%), если угол вращения раствора, полученного доведением 5,0 мл препарата водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл, в кювете длиной 2 дм равен $+2,14^\circ$. Удельное вращение декстрана в воде $+199,3^\circ$. (ответ: 5,37%, не соответствует ФС)

13. Оцените качество раствора для инфузий «Реополиглюкин» по содержанию декстрана (должно быть согласно ФС 9,5 – 10,5%), если угол вращения раствора испытуемого образца в кювете длиной 30 см равен $+58,72^\circ$. (ответ: 9,82%, соответствует ФС)

14. Рассчитайте концентрацию оксациллина натриевой соли, если величина удельного вращения составляет $+185^\circ$, в кювете с толщиной слоя 9 см, угол вращения $+10^\circ$. (Ответ: 6%)

15. Рассчитайте величину удельного вращения 3% раствора хинина гидрохлорида, если угол вращения составляет -13° , в кювете с толщиной слоя 20 см. (Ответ: $-216,70^\circ$)

16. Рассчитайте удельное вращение 5% раствора скополамина гидробромида, если угол вращения составляет $-1,1^\circ$, в кювете с толщиной слоя 9 см. Сделайте заключение о качестве, если, согласно ФС, удельное вращение должно быть от -22° до -26° . (Ответ: $-24,440^\circ$ - соотв.)

17. Рассчитайте величину удельного вращения рибофлавина и сделайте заключение о его качестве, если угол вращения 0,5% раствора в растворе натрия гидроксида (0,05 моль/л) составил $-1,2^\circ$, в кювете с толщиной слоя 20 см. Согласно ФС, величина удельного вращения должна составлять от -115° до -135° . (Ответ: -120° - соотв.)

18. Рассчитайте удельное вращение кислоты аскорбиновой, если угол вращения 2% водного раствора в кювете с толщиной слоя 30 см равен $+1,44^\circ$.

19. Рассчитайте величину удельного вращения метотрексата и сделайте заключение о качестве, если угол вращения 1% раствора в растворе натрия карбоната составил $+0,48^\circ$, в кювете с толщиной слоя 19 см. Согласно ФС, величина удельного вращения должна составлять от $+19^\circ$ до $+24^\circ$. (Ответ: $+25,260^\circ$ - не соотв.)

20. Определить удельное вращение плоскости поляризации L-морфина, если раствор, содержащий 0,45 г L-морфина в 30 мл метилового спирта, в кювете с толщиной слоя 25 см при величине угла удельного вращения $+4,92^\circ$. (Ответ: $+131,2^\circ$)

21. Удельное вращение плоскости поляризации стрихнина в растворе спирта при 20°C равно -104° . Определить концентрацию стрихнина в растворе, если в кювете с толщиной слоя 25 см угол вращения плоскости поляризации равен $-1,56^\circ$. (Ответ: 3,75%)

22. Удельное вращение плоскости поляризации никотина равно $+162^\circ$. Определить концентрацию раствора никотина, если в кювете при толщине слоя 10 см величина удельного вращения равна $+0,52^\circ$. (Ответ: $0,32\%$)

23. Рассчитайте величину удельного вращения 10% спиртового раствора камфары, если угол вращения плоскости поляризации равен -8° , в кювете с толщиной слоя 20 см. (Ответ: -40°)

24. Рассчитайте величину удельного вращения 10% спиртового раствора ментола, если угол вращения равен $-9,8^\circ$, в кювете с толщиной слоя 20 см. (Ответ: -49°)

25. Рассчитайте концентрацию камфары в растворе, если угол вращения равен $+8^\circ$, в кювете с толщиной слоя 20 см, величина удельного вращения составляет $+44^\circ$. (Ответ: $9,1\%$)

26. Рассчитайте концентрацию ментола в растворе, если угол вращения равен $-1,8^\circ$, в кювете с толщиной слоя 9 см, величина удельного вращения составляет -50° . (Ответ: 4%)

27. Рассчитайте удельное вращение кислоты аскорбиновой, если угол вращения 2% водного раствора в кювете с толщиной слоя 20 см равен $+0,96^\circ$. (Ответ: $+24^\circ$)

28. Соответствует ли кислота глутаминовая требованиям ФС по величине удельного вращения (должно быть от $+30,5^\circ$ до $+33,5^\circ$), если угол вращения 5% раствора испытуемого образца в разведенной хлористоводородной кислоте в кювете с толщиной слоя 1 дм равен $+1,48^\circ$? (Ответ: $+29,6^\circ$ - не соответствует ФС)

29. Рассчитайте угол вращения 5% раствора кислоты глутаминовой в разведенной хлористоводородной кислоте, если удельное вращение в этих условиях согласно ФС равно $+32^\circ$, а длина кюветы - 20 см. (Ответ: $+3,2^\circ$)

30. Рассчитайте удельное вращение апоморфина гидрохлорида, если для его определения навеску массой 0,75 г растворили в 50 мл $0,02$ моль/л раствора хлористоводородной кислоты. Угол вращения полученного раствора в кювете длиной 3,0 дм равен $-2,26^\circ$. (Ответ: $-50,2^\circ$)

31. Рассчитайте верхний предел возможного значения угла вращения 5% водного раствора атропина сульфата при длине кюветы 20 см, если согласно ФС удельное вращение не должно превышать $-0,6^\circ$. (Ответ: $-0,06^\circ$)

32. Рассчитайте интервал возможных значений угла вращения $0,5\%$ раствора кортизона ацетата в ацетоне, если удельное вращение должно быть согласно ФС от $+178^\circ$ до $+194^\circ$. Длина кюветы - 20 см. (Ответ: от $+1,78$ до $+1,94$)

33. Рассчитайте удельное вращение глюкозы в пересчете на сухое вещество, если угол вращения раствора 1,25 г испытуемого образца глюкозы в 25 мл воды в кювете длиной 10 см равен $+2,56^\circ$. Потеря в массе при высушивании - $1,54\%$. (Ответ: $+52,0^\circ$)

34. Рассчитайте интервал возможных значений угла вращения ментола, если согласно ФС удельное вращение 10% раствора ментола в 95% этаноле должно иметь значения от -49° до -51° . Длина кюветы - 20 см. (Ответ: от $-9,8^\circ$ до $-10,2^\circ$)

35. Рассчитайте удельное вращение камфары, если угол вращения 5г испытуемого образца камфары в 50 мл 95% этанола в кювете длиной 10 см равен +13,2°. (Ответ: +44,0°)

36. Идентифицируйте хлористоводородную соль хинина по величине удельного вращения, если угол вращения 3% раствора испытуемого лекарственного вещества в 0,1 моль/л растворе хлористоводородной кислоты при использовании кюветы длиной 3 дм равен -20,02°. Потеря в массе при высушивании анализируемого образца - 9,2%. Удельное вращение согласно ФС в пересчете на сухое вещество для хинина гидрохлорида -245°, хинина дигидрохлорида -225°. (Ответ: испытуемое вещество - хинина гидрохлорид -245,0°)

37. Рассчитайте удельное вращение хинина сульфата в пересчете на сухое вещество, если угол вращения 3% раствора в 0,1 моль/л растворе хлористоводородной кислоты составил -7,8°. Измерение проводили в кювете длиной 10 см. Потеря в массе при высушивании анализируемого образца хинина сульфата - 3,7%. (Ответ: -270° (-269,989°))

38. Рассчитайте значение удельного вращения 0,25% раствора ампициллина натриевой соли в 0,02 моль/л растворе гидрофталата калия, если угол вращения этого раствора в кювете длиной 20 см равен +1,38°. Оцените полученное значение в соответствии с требованиями ФС (должно быть от +258° до 287°). (Ответ: +276° - не соответствует ФС)

39. Идентифицируйте камфару по значению удельного вращения, если угол вращения 10% раствора анализируемого образца в 95% этаноле при использовании кюветы длиной 20см равен -7,8°. Камфара левовращающая из пихтового масла должна иметь удельное вращение от -39° до -44° камфара рацемическая из скипидара - от -1,0° до +1,0°. (Ответ: камфара левовращающая из пихтового масла -39°)

40. Соответствует ли количественное содержание глюкозы в растворе для инъекций (г, г/мл) требованиям ФС (должно быть 0,097 – 0,103 г/мл), если угол вращения раствора испытуемого вещества при 20° и использовании кюветы с толщиной слоя 20см равен +9,86°. Удельное вращение глюкозы в воде +52,7°. (Ответ: 0,094 г/мл – не соответствует)

41. Оцените количественное содержание декстрана (X,%) в кровезамещающем растворе "Полиглюкин" (должно быть согласно ФС 5,5-6,5%), если угол вращения анализируемого раствора в кювете длиной 30 см равен +34,38°. Удельное вращение декстрана +199,3°. (Ответ: 5,75%; соответствует ФС)

42. Соответствует ли содержание декстрана в полифункциональном кровезаменителе "Полифер" требованиям ФС (должно быть 5,5-6,6%), если угол вращения раствора, полученного доведением 5,0 мл препарата водой до метки в мерной колбе вместимостью 100 мл, в кювете длиной 2дм равен +2,14°. Удельное вращение декстрана в воде +199,3°. (Ответ: 5,37% - не соответствует ФС).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.
ОБЩИЕ ФАРМАКОПЕЙНЫЕ СТАТЬИ НА ПОЛЯРИМЕТРИЧЕСКИЙ
МЕТОД, ПРЕДСТАВЛЕННЫЕ В ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ
ФАРМАКОПЕЯХ

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ФАРМАКОПЕИ

ПРОЕКТ ОФС «ПОЛЯРИМЕТРИЯ» [17]

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ КАЧЕСТВА ЛЕКАРСТВЕННОГО СРЕД-
СТВА

ОБЩАЯ ФАРМАКОПЕЙНАЯ СТАТЬЯ

Поляриметрия

ОФС

Взамен ГФ XII, ч.1, ОФС 42-0041-07

Оптическое вращение – свойство вещества вращать плоскость поляризации при прохождении через него поляризованного света.

В зависимости от природы оптически активного вещества вращение плоскости поляризации может иметь различное направление и величину. Если от наблюдателя, к которому направлен проходящий через оптически активное вещество свет, плоскость поляризации вращается по часовой стрелке, то вещество называют правовращающим и перед его названием ставят знак (+); если же плоскость поляризации вращается против часовой стрелки, то вещество называют левовращающим и перед его названием ставят знак (–).

Величину отклонения плоскости поляризации от начального положения, выраженную в угловых градусах, называют углом вращения и обозначают греческой буквой α . Величина угла вращения зависит от природы оптически активного вещества, длины пути поляризованного света в оптически активной среде (чистом веществе или растворе) и длины волны света. Для растворов величина угла вращения зависит от природы растворителя и концентрации оптически активного вещества. Величина угла вращения прямо пропорциональна длине пути света, т. е. толщине слоя оптически активного вещества или его раствора. Влияние температуры в большинстве случаев незначительно.

Для сравнительной оценки способности различных веществ вращать плоскость поляризации света вычисляют величину удельного вращения $[\alpha]$.

Удельное оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ представляет собой угол вращения α плоскости поляризации монохроматического света при длине волны линии D спектра натрия (589,3 нм), выраженный в градусах, измеренный при температуре 20 °С, рассчитанный для толщины слоя испытуемого вещества

1 дм и приведенный к концентрации вещества, равной 1 г/мл. Выражается в градус-миллилитрах на дециметр-грамм $[(^{\circ}) \cdot \text{мл} \cdot \text{дм}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}]$.

Иногда для измерения используют зеленую линию спектра ртути с длиной волны 546,1 нм.

При определении $[\alpha]$ в растворах оптически активного вещества необходимо иметь в виду, что найденная величина может зависеть от природы растворителя и концентрации оптически активного вещества.

Замена растворителя может привести к изменению $[\alpha]$ не только по величине, но и по знаку. Поэтому, приводя величину удельного вращения, необходимо указывать растворитель и выбранную для измерения концентрацию раствора.

Удельное вращение определяют в пересчете на сухое вещество или из высушенной навески, что должно быть указано в фармакопейной статье.

Измерение угла вращения проводят на поляриметре, позволяющем определить величину угла вращения с точностью $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, при температуре $(20 \pm 0,5)^{\circ}\text{C}$. Измерения оптического вращения могут проводиться и при других значениях температуры, но в таких случаях в фармакопейной статье должен быть указан способ учета температуры. Шкалу обычно проверяют при помощи сертифицированных кварцевых пластинок. Линейность шкалы может быть проверена при помощи растворов сахарозы.

Оптическое вращение растворов должно быть измерено в течение 30 мин с момента их приготовления; растворы или жидкие вещества должны быть прозрачными. При измерении, прежде всего, следует установить нулевую точку прибора или определить величину поправки с трубкой, заполненной чистым растворителем (при работе с растворами), или с пустой трубкой (при работе с жидкими веществами). После установки прибора на нулевую точку или определения величины поправки проводят основное измерение, которое повторяют не менее 3 раз.

Для получения величины угла вращения α показания прибора, полученные при измерениях, алгебраически суммируют с ранее найденной величиной поправки.

Величину удельного вращения $[\alpha]$ рассчитывают по одной из следующих формул.

Для веществ, находящихся в растворе:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c} \quad (1)$$

где: α – измеренный угол вращения, в градусах;

l – толщина слоя, в дециметрах;

c – концентрация раствора, в граммах вещества на 100 мл раствора.

Для жидких веществ:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot \rho} \quad (2)$$

где: α – измеренный угол вращения, в градусах;
 l – толщина слоя, в дециметрах;
 ρ – плотность жидкого вещества, в граммах на 1 мл.

Измерение величины угла вращения проводят для оценки чистоты оптически активного вещества или для определения его концентрации в растворе. Для оценки чистоты вещества по уравнению (1) или (2) рассчитывают величину его удельного вращения $[\alpha]$. Концентрацию оптически активного вещества в растворе находят по формуле:

$$c = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha] \cdot l} \quad (3)$$

Поскольку величина $[\alpha]$ постоянна только в определенном интервале концентраций, возможность использования формулы (3) ограничивается этим интервалом.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ФАРМАКОПЕЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ XII ИЗД.

Оптическое вращение растворов должно быть измерено в течение 30 мин с момента их приготовления; растворы или жидкие вещества должны быть прозрачными. При измерении, прежде всего, следует установить нулевую точку прибора или определить величину поправки с трубкой, заполненной чистым растворителем (при работе с растворами), или с пустой трубкой (при работе с жидкими веществами). После установки прибора на нулевую точку или определения величины поправки проводят основное измерение, которое повторяют не менее 3 раз.

Для получения величины угла вращения α показания прибора, полученные при измерениях, алгебраически суммируют с ранее найденной величиной поправки.

Величина удельного вращения $[\alpha]$ рассчитывают по одной из следующих формул, аналогичных в ГФ XI.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ФАРМАКОПЕЯ СССР XI ИЗД.

Удельное вращение – это константа оптически активного вещества. Удельное вращение $[\alpha]$ определяют расчетным путем как угол поворота плоскости поляризации монохроматического света на пути длиной в 1 дм в среде, содержащей оптически активное вещество, при условном приведении концентрации этого вещества к значению, равному 1 г/мл.

Если нет специальных указаний, определение оптического вращения проводят при температуре 20°C и при длине волны линии D спектра натрия (589,3 нм). Соответствующую величину удельного вращения обозначают $[\alpha]_D^{20}$. Иногда для измерения используют зеленую линию спектра ртути с длиной волны 546,1 нм.

Величину удельного вращения рассчитывают по одной из следующих формул.

Для веществ, находящихся в растворе:

$$[\alpha] = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}, \text{ где (1)}$$

α – измеренный угол вращения в градусах; l – толщина слоя жидкости в дециметрах; c – концентрация раствора, выраженная в граммах вещества на 100 мл раствора.

Для жидких веществ:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times p}, \text{ где (2)}$$

α – измеренный угол вращения в градусах; l – толщина слоя в дециметрах; p – плотность жидкого вещества в граммах на 1 мл.

Удельное вращение определяют либо в пересчете на сухое вещество, либо из высушенной навески, о чем в частных статьях должно быть соответствующее указание.

Измерение величины угла вращения проводят либо для оценки чистоты оптически активного вещества, либо для определения его концентрации в растворе. Для оценки чистоты вещества по уравнению (1) или (2) рассчитывают величину его удельного вращения. Концентрацию оптически активного вещества в растворе находят по формуле:

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha] \times l}$$

Поскольку величина $[\alpha]$ постоянна только в определенном интервале концентраций, возможность использования формулы (3) ограничивается этим интервалом.

Измерение угла вращения проводят на поляриметре, позволяющем определить величину угла вращения с точностью $\pm 0,02^\circ$.

Предназначенные для измерения угла вращения растворы или жидкие вещества должны быть прозрачными. При измерении прежде всего следует установить нулевую точку прибора или определить величину поправки с трубкой, заполненной чистым растворителем (при работе с растворами) или с пустой трубкой (при работе с жидкими веществами). После установки прибора на нулевую точку или определения величины поправки проводят основное измерение, которое повторяют не менее 3 раз.

Для получения величины угла вращения α показания прибора, полученные при измерениях, алгебраически суммируют с ранее найденной величиной поправки.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ФАРМАКОПЕЯ СССР X ИЗД.

Удельным вращением называют вращение плоскости поляризации, вызванное слоем вещества толщиной в 1 дм при пересчете на содержание 1 г вещества в 1 мл объема. Если определение удельного вращения проводят при длине волны линии D спектра натрия при 20°C , то обозначают его знаком $[\alpha]_D^{20}$.

Для жидких веществ удельное вращение определяют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \times p}, \text{ где}$$

α – измеренный угол вращения в градусах;

l – толщина слоя жидкости в дециметрах;

ρ – плотность жидкости.

Для растворов удельное вращение определяют по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{l \times c}, \text{ где}$$

α – измеренный угол вращения в градусах;

l – толщина слоя жидкости в дециметрах;

c – концентрация раствора, выраженная в граммах вещества на 100 мл раствора.

В интервале концентраций, при которых удельное вращение постоянно, можно по углу вращения рассчитать концентрацию вещества в растворе. Для этого пользуются формулой:

$$C = \frac{\alpha \times 100}{[\alpha]_D^{20} \times l}$$

Измерения проводят на поляриметре, позволяющем определять величину угла вращения с точностью до $0,01^\circ$. После установления нулевой точки прибора (с пустой трубкой в случае жидкостей и с чистым растворителем для растворов) проводят определение с испытуемым образцом. Алгебраическая разность между вторым и первым определением составляют угол вращения (α).

ЗАРУБЕЖНЫЕ ФАРМАКОПЕИ

МЕЖДУНАРОДНАЯ ФАРМАКОПЕЯ

В международной фармакопее оптическое вращение α выражается в угловых градусах. В системе единиц СИ угол оптического вращения выражается в радианах (рад).

Удельное оптическое вращение жидкого вещества – это угол вращения, измеренный, как указано в статье, вычисленный в пересчете на слой толщиной 100 мм и разделенный на относительную плотность (удельную массу), измеренную при температуре, при которой определено вращение.

Удельное оптическое вращение твердого вещества – это угол вращения, измеренный, как указано в статье, и вычисленный в пересчете на слой толщиной 100 мм раствора, содержащего 1 г вещества в 1 мл.

$$\text{Удельное вращение} = \frac{10000a}{lc} = \frac{10000a}{ld\rho},$$

где a – наблюдаемое вращение, l – длина наблюдаемого слоя в мм, c – число граммов вещества, содержащееся в 100 мл раствора, d – относительная плотность и ρ – число граммов вещества, содержащееся в 100 г раствора.

Удельное оптическое вращение выражается как $[\alpha]_D^t$, где t – температура, а λ – длина волны. Для твердых веществ указываются растворитель, если это не вода, и концентрация. Общие указания, касающиеся длин волн и температуры и приведенные выше для оптического вращения, также относятся к измерению удельного оптического

го вращения. В системе СИ удельное оптическое вращение (сила оптического вращения) приводится в $\text{м}^2 \times \text{рад/кг}$, а сила молярного оптического вращения (α_n) в $\text{м}^2 \times \text{рад/моль}$.

Рекомендуемая методика

Если исследуется твердое вещество, взвешивают подходящую часть этого вещества и переносят в мерную колбу при помощи воды или другого растворителя, указанного в статье, оставляя часть растворителя для контрольного определения. Прибавляют растворитель в количестве, достаточном, чтобы мениск жидкости оказался вблизи, но все же ниже отметки, и доводят температуру содержимого колбы до постоянной, помещая колбу в баню с постоянной температурой. Добавляют растворитель до метки и перемешивают. Переносят раствор в трубку поляриметра, предпочтительно в течение 30 мин с момента растворения вещества, принимая меры для стандартизации времени, прошедшего с момента приготовления раствора, если известно, что вещества подвергаются рацемизации или мутаротации. Во время опыта поддерживают требуемую температуру раствора.

Если вещество представляет собой жидкость, доводят его температуру, если необходимо, до требуемой и переносят жидкость непосредственно в трубку поляриметра.

Если используется поляриметр для визуального измерения, снимают не менее 6 показаний наблюдаемого вращения при требуемой температуре. Берут половину показаний в направлении по часовой стрелке, а вторую половину – в направлении против часовой стрелки. Заменяют раствор оставшимся растворителем и проводят равное число измерений. Если исследуются жидкие вещества, проводят контрольное измерение с пустой, сухой трубкой. Нулевая поправка представляет собой среднюю величину контрольных измерений; ее вычитают из средней величины наблюдаемого вращения, если две цифры имеют один и тот же знак, или прибавляют, если они имеют противоположный знак; таким образом получают скорректированную величину наблюдаемого оптического вращения. Если используется фотоэлектрический поляриметр, в зависимости от типа прибора снимают меньшее число показаний.

БЕЛОРУССКАЯ ФАРМАКОПЕЯ

Удельное оптическое вращение $[\alpha_m]_{\lambda}^t$, выраженное в радианах (рад), представляет собой вращение, вызванное слоем жидкости или раствора толщиной 1 метр, содержащим 1 килограмм оптически активного вещества в 1 метре кубическом при прохождении через него поляризованного света с длиной волны λ при температуре t . Для практических целей удельное оптическое вращение $[\alpha_m]_{\lambda}^t$ обычно выражают в миллирадианметрах квадратных на килограмм ($\text{мрад} \times \text{м}^2 \times \text{кг}^{-1}$).

Угол оптического вращения жидких веществ представляет собой угол вращения α плоскости поляризации, выраженный в градусах ($^\circ$), при длине волны линии D спектра натрия ($\lambda = 589,3 \text{ нм}$), измеренный при температуре 20°C в толщине слоя 1 дециметр. Для растворов способ приготовления указывают в частной статье.

Удельное оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ жидкости представляет собой угол вращения α плоскости поляризации, выраженный в градусах ($^\circ$), при длине волны линии D спектра натрия ($\lambda = 589,3$ нм), измеренный при температуре 20 $^\circ$ C, рассчитанный для толщины слоя 1 дециметр испытуемого вещества и деленный на плотность, выраженную в граммах на кубический сантиметр.

Удельное оптическое вращение $[\alpha]_D^{20}$ вещества в растворе представляет собой угол вращения α плоскости поляризации, выраженный в градусах ($^\circ$), при длине волны линии D спектра натрия ($\lambda = 589,3$ нм), измеренный при температуре 20 $^\circ$ C в растворе испытуемого вещества, и рассчитанный для слоя 1 дециметр в пересчете на содержание 1 грамма вещества в 1 миллилитре раствора. Для удельного вращения вещества в растворе всегда указывают используемый растворитель и концентрацию раствора. Удельное оптическое вращение выражают в градус-миллилитрах на дециметр-грамм [$^\circ \times \text{мл} \times \text{дм}^{-1} \times \text{г}^{-1}$].

Пересчет удельного вращения в единицах по Международной Системе в единицы, используемые Фармакопеей, проводят по формуле:

$$[\alpha_m]_\lambda^t = [\alpha_m]_\lambda^t \times 0,1745$$

В отдельных случаях, указанных в частной статье, угол вращения может быть измерен при температурах, отличных от 20 $^\circ$ C, и при других длинах волн. Используемый поляриметр должен обеспечивать измерения с точностью до 0,01 $^\circ$. Шкалу обычно проверяют при помощи сертифицированных кварцевых пластинок. Линейность шкалы может быть проверена при помощи растворов сахарозы.

Рекомендуемая методика

Определяют ноль поляриметра и угол вращения плоскости поляризации при длине волны линии D спектра натрия ($\lambda = 589,3$ нм) при температуре (20 \pm 0,5) $^\circ$ C. Измерения оптического вращения могут проводиться при других температурах только в тех случаях, если в частной статье указан способ учета температуры. Определяют ноль прибора с закрытой трубкой; для жидкостей – с пустой трубкой; для растворов твердых веществ – с трубкой, заполненной соответствующим растворителем. Проводят не менее 5 измерений и рассчитывают среднее значение.

Удельное оптическое вращение вычисляют по формулам, обозначая правое и левое вращение соответственно (+) и (-).

Для жидкостей:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \times p_{20}}$$

Для веществ в растворе:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1000 \times \alpha}{l \times c}, \text{ где:}$$

c – концентрация вещества в растворе, в г/л.

Содержание c или c' растворенного вещества, в г/л или процентах (м/м) соответственно, рассчитывают по формулам:

$$c = \frac{1000 \times \alpha}{l \times [\alpha]_D^{20}}$$

$$c' = \frac{100 \times \alpha}{l \times [\alpha]_D^{20} \times p_{20}}, \text{ где:}$$

α – угол вращения, измеренный при температуре 20±0,5°C, в градусах;
 l – длина поляризметрической трубки, в дециметрах;
 ρ_{20} – плотность при температуре 20°C, в граммах на кубический сантиметр.

ФАРМАКОПЕЯ США

781 OPTICAL ROTATION

Many pharmaceutical substances are optically active in the sense that they rotate an incident plane of polarized light so that the transmitted light emerges at a measurable angle to the plane of the incident light. This property is characteristic of some crystals and of many pharmaceutical liquids or solutions of solids. Where the property is possessed by a liquid or by a solute in solution, it is generally the result of the presence of one or more asymmetric centers, usually a carbon atom with four different substituents. The number of optical isomers is 2^n , where n is the number of asymmetric centers. Polarimetry, the measurement of optical rotation, of a pharmaceutical article may be the only convenient means for distinguishing optically active isomers from each other and thus is an important criterion of identity and purity.

Substances that may show optical rotatory power are *chiral*. Those that rotate light in a clockwise direction as viewed towards the light source are *dextrorotatory*, or (+) *optical isomers*. Those that rotate light in the opposite direction are called *levorotatory* or (–) *optical isomers*. (The symbols *d*- and *l*-, formerly used to indicate dextro- and levorotatory isomers, are no longer sanctioned owing to confusion with D- and L-, which refer to configuration relative to D-glyceraldehyde. The symbols *R* and *S* and α and β are also used to indicate configuration, the arrangement of atoms or groups of atoms in space.)

The physicochemical properties of nonsuperimposable chiral substances rotating plane polarized light in opposite directions to the same extent, *enantiomers*, are identical, except for this property and in their reactions with other chiral substances. Enantiomers often exhibit profound differences in pharmacology and toxicology, owing to the fact that biological receptors and enzymes themselves are chiral. Many articles from natural sources, such as amino acids, proteins, alkaloids, antibiotics, glycosides, and sugars, exist as chiral compounds. Synthesis of such compounds from nonchiral materials results in equal numbers of the enantiomers, *racemates*. Racemates have a net null optical rotation, and their physical properties may differ from those of the component enantiomers. Use of stereoselective or stereospecific synthetic methods or separation of racemic mixtures can be used to obtain individual optical isomers.

Measurement of optical rotation is performed using a polarimeter. The general equation used in polarimetry is:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100a}{lc},$$

where $[\alpha]$ is the specific rotation at wavelength λ , t is the temperature, a is the observed rotation in degrees ($^{\circ}$), l is the pathlength in decimeters, and c is the concentration of the analyte in g per 100 mL. Thus, $[\alpha]$ is 100 times the measured value, in degrees ($^{\circ}$), for a

into the polarimeter tube.

Angular Rotation— The reference *Angular rotation* { 781A } in a monograph signifies, unless otherwise directed, that the optical rotation of the neat liquid is measured in a 1.0-dm tube at 589 nm at 25°, corrected for the reading of the dry empty tube.

Suitable calibrators are available from the Office of Standard Reference Materials, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD 20899, as current lots of Standard Reference Materials, Dextrose and Sucrose. Alternatively, calibration may be checked using a Polarization Reference Standard, which consists of a plate of quartz mounted in a holder perpendicular to the light path. These standards are available, traceable to NIST, from Rudolph Research Analytical, 354 Route 206, Flanders, NJ 07836, or from Rudolph Instruments, Inc., 40 Pier Lane, Fairfield, NJ 07004-2113.

Auxiliary Information— *Staff Liaison* : Antonio Hernandez-Cardoso, B.S., Scientist, Latin American Specialist

Expert Committee : (GC05) General Chapters 05

USP30–NF25 Page 314

Pharmacopeial Forum : Volume No. 27(4) Page 2819

Phone Number : 1-301-816-8308

Перевод: Оптическое вращение

Многие фармацевтические вещества являются оптически активными, то есть они вращают плоскость проходящего поляризованного света так, что свет на выходе поворачивается под измеримым углом к плоскости падающего света. Это свойство характерно для некоторых кристаллических веществ и многих растворов твёрдых веществ, используемых в фармации. Подобное свойство жидкости или раствора чаще всего является результатом наличия одного или более центров асимметрии, в роли которого обычно выступает атом углерода с четырьмя разными заместителями. Число оптических изомеров равно 2^n , где n – это число центров асимметрии. Поляриметрия (измерение оптического вращения) фармацевтического вещества может быть единственным удобным способом отличать оптические изомеры друг от друга, следовательно, является важной характеристикой подлинности и чистоты.

Вещества, которые могут проявлять оптическую активность, называются хиральными. Те вещества, которые вращают плоскость света по часовой стрелке от наблюдателя, к которому направлен свет, называют правовращающими или (+) оптическими изомерами. Те вещества, которые вращают плоскость света в противоположную сторону, называют левовращающими или (-) оптическими изомерами. (Символы d- и l-, которые использовались раньше для обозначения право- и левовращающих изомеров, больше не допускаются, поскольку могут быть перепутаны с символами D- и L-, которые относятся к конфигурации относительно D-глицеральдегида. Символы R и S, а также α и β тоже используются для обозначения конфигурации, расположения атомов или групп атомов в пространстве)

Физико-химические свойства хиральных веществ с неналагающимся зеркальным отражением, вращающих плоскость поляризованного света на один и тот же угол в противоположные направления (энантиомеры), идентичны, за исключением данного свойства и их реакций взаимодействия с другими хиральными веществами. Энан-

тиомеры часто проявляют различные свойства в фармакологии и токсикологии, что объясняется тем фактом, что биологические рецепторы и ферменты сами по себе тоже хиральны. Многие природные вещества, такие как аминокислоты, белки, алкалоиды, антибиотики, гликозиды и сахара, существуют в виде хиральных соединений. Синтез таких соединений из нехиральных веществ приводит к образованию равного количества энантиомеров, рацемата. Рацематы не обладают оптической активностью, а их физические свойства могут отличаться от свойств каждого из пары энантиомеров. Использование стереоселективных или стереоспецифичных методов синтеза или разделения рацемических смесей позволяет получить индивидуальные оптические изомеры.

Оптическое вращение измеряют с помощью поляриметра. Основное уравнение используемое в поляриметрии:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100 \times a}{l \times c}$$

где $[\alpha]$ – удельное вращение при длине волны λ , t – температура, a – измеренный угол вращения в градусах (о), l – длина пути в дециметрах, c – концентрация анализируемого вещества в г/100 мл.

Таким образом, $[\alpha]$ – измеренный 100 раз показатель в градусах (о) для раствора, содержащего 1 г вещества в 100 мл, определённый в кювете длиной 1,0 дм при определённых длине волны падающего света и температуре. Для некоторых фармакопейных веществ, особенно жидкостей таких, как эфирные масла, требования к оптическому вращению выражены через получаемый угол вращения, a , определённый при условиях, указанных в фармакопейной статье.

Исторически поляриметрия проводилась с помощью инструментов, которые измеряли степень оптического вращения путём сравнения интенсивности освещённости разделённого поля зрения. По этой причине чаще всего использовалась D-линия натриевой лампы в видимой области света с длиной волны 589 нм. Удельное вращение, определённое для D-линии натрия выражается символом:

$$[\alpha]_D^{25} \text{ или } [\alpha]_D^{20}$$

и большая часть доступных данных выражена именно в этой форме. Использование более коротких длин волн, например, линий ртутной лампы, выделенных с помощью фильтров с максимальной пропускающей способностью приблизительно при 578, 546, 436, 405 и 365 нм в фотоэлектрическом поляриметре, имеет преимущество в чувствительности при постепенном уменьшении концентрации исследуемого раствора. В целом, наблюдаемое оптическое вращение при 436 нм приблизительно в два, а при 365 нм в три раза больше, чем при 589 нм. Уменьшение концентрации раствора, требуемое для измерения, иногда может быть достигнуто преобразованием вещества при анализе в соединение, обладающее большей оптической активностью. На величину оптического вращения также влияет используемый растворитель.

Сейчас распространено использование других источников света, таких как ксенон или вольфрамовый галоген с подходящими фильтрами, поскольку они имеют

преимущества в стоимости, продолжительности срока службы и широте диапазона длин волн, по сравнению с традиционно используемыми источниками света.

Удельное вращение. Фармакопейная статья «Удельное вращение» (781S) указывает, что это значение рассчитывают, исходя из наблюдаемого оптического вращения исследуемого раствора. Если не указано иного, измерения проводят при длине волны 589 нм и температуре 25°C. Если измерение проводится на фотоэлектрическом поляриметре, проводят одно измерение с поправкой на значение контрольного измерения оптического вращения раствора сравнения. При использовании визуального поляриметра используют среднее не менее чем пяти измерений с учётом значения контрольного измерения раствора сравнения в той же кювете. Температура исследуемого раствора или жидкости поддерживается с отклонением не более 0,5°C от установленного значения. Если не указано иного, удельное вращение определяется в пересчёте на сухое вещество с учётом указанных в фармакопейных статьях показателей «Потеря при высушивании» или «Влага».

ЯПОНСКАЯ ФАРМАКОПЕЯ XV ИЗД.

2.49 Optical Rotation Determination

Optical Rotation Determination is a method for the measurement of the angular rotation of the sample using a polarimeter.

Generally, the vibrations of light take place on planes perpendicular to the direction of the beam. In the case of ordinary light, the directions of the planes are unrestricted. In the case of plane polarized light, commonly designated as polarized light, however, the vibrations take place on only one plane that includes the direction of the beam (plane of polarization). Some drugs in the solid state or in solution have the property of rotating the plane of the polarized light either to the right or to the left. This property is referred to as optical activity or optical rotation, and is inherently related to the chemical constitution of the substance.

The extent of the rotation, expressed in degrees of rotation of the angle of the plane of polarized light caused by the optically active substance or its solution, is measured with a polarimeter. This value is proportional to the length of the polarimeter tube, and is related to the concentration of the solution, the temperature and the wavelength. The character of the rotation is indicated by placing a plus sign (+) for that which rotates the plane of the polarized light to the right, when facing the direction of the beam, referred to as dextrorotatory, or a minus sign (–) for that which rotates the plane to the left, referred to as levorotatory, before the number indicating the degrees of rotation, as like as +20°, meaning 20° to the right, or –20°, meaning 20° to the left.

The angular rotation α'_x is that which is measured with specific monochromatic light of x (described in terms of the wavelength or the name) at a temperature of $t^\circ\text{C}$. Usually the measurement is performed at 20°C, with a polarimeter tube

of 100 mm in length, and with the D line of sodium as the light source.

The specific rotation is represented by the following equation:

$$[\alpha]'_x = \frac{100 \alpha}{lc}$$

t : The temperature of measurement.

x : The wavelength or the name of the specific monochromatic light of the spectrum used (in the case of the D line, described as D).

α : The angle, in degrees, of rotation of the plane of the polarized light.

l : The thickness of the layer of sample solution, i.e., the length of the polarimeter tube (mm).

c : For the purpose of the Japanese Pharmacopoeia, the number of grams of a drug present in 1 mL of the solution. When an intact liquid drug is used for determination, not in solution, c represents the density. However, unless otherwise specified, the specific gravity is used instead of the density.

The description, for example, “[α]_D²⁰: –33.0 – –36.0° (after drying, 1 g, water, 20 mL, 100 mm),” in a monograph, indicates that the [α]_D²⁰ is between –33.0° and –36.0° in the determination in which the substance is dried under the conditions described in the test for Loss on Drying, and about 1 g of the substance is accurately weighed, and dissolved by adding water to make exactly 20 mL, then the solution is measured with a polarimeter tube 100 mm in length.

Перевод: определение оптического вращения

Определение оптического вращения – это метод для измерения вращения плоскости света образцом при помощи поляриметра.

Обычно, колебания света происходят в плоскости, перпендикулярной направлению луча света. В случае обыкновенного света, количество направлений плоскостей не ограничено. В случае плоско поляризованного света, обычно называемого поляризованным светом, тем не менее, колебания происходят только в одной плоскости, которая включает в себя направление луча света (плоскость поляризации). Некоторые лекарственные средства в твёрдом состоянии или в растворе способны вращать плоскость поляризованного света влево или вправо. Это свойство упоминается как оптическая активность или оптическое вращение и неразрывно связано с химической природой вещества.

Степень вращения выражается в градусах поворота угла плоскости поляризованного света, вызванного оптически активным веществом или его раствором, измеряется поляриметром. Эта величина пропорциональна длине кюветы поляриметра и связана с концентрацией раствора, температурой и длиной волны света. Характер вращения обозначается знаком плюс (+) для веществ, вращающих плоскость поляризованного света вправо от наблюдателя, к которому направлен свет и называются правовращающими, или знаком минус (-) для веществ, вращающих плоскость влево, они называются левовращающими, знак ставится перед числом, обозначающим градусы поворота. Например, +20° означает поворот на 20 градусов вправо или -20° означает 20° влево.

Угловое вращение α_x^l измеряется при монохроматическом свете x (описывается длиной волны или названием) при температуре t °C. Обычно измерения проводят при 20°C, с помощью в кювете длиной 100 мм и при источнике света линии D натрия.

Удельное вращение представляют следующей формулой:

$$\alpha_x^l = \frac{100 \times \alpha}{l \times c}$$

t : температура измерения

x : длина волны или название специфического спектра монохроматического света (в случае D-линии, обозначаемого как D)

α : угол вращения плоскости поляризованного света в градусах

l : толщина слоя раствора образца, т.е. длина кюветы (мм)

c : в соответствии с Японской Фармакопеей, количество граммов вещества в 1 мл раствора. В случае, когда для определения используется стандартная жидкость, а не раствор, c обозначает плотность.

Описание, например « α_D^{20} : - 33.0° - - 36.0° (после высушивания, вода, 20 мл, 100 мм)» в фармакопейной статье обозначает, что значение α_D^{20} находится между -33.0° и - 36.0° при измерении, когда вещество предварительно высушено в соответствии с условиями, указанными в статье «Потеря влаги при высушивании», около 1 г вещества точно взвешено и растворено добавлением воды до 20 мл, затем вращение измерено поляриметром с длиной кюветы 100 мм.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.

ТЕРМИНОЛОГИЧЕСКИЙ СЛОВАРЬ

Аберрации оптических систем (лат. aberratio - уклонение), погрешности изображений, даваемых оптическими системами. Проявляются в том, что оптические изображения в ряде случаев не вполне отчётливы, не точно соответствуют объекту или оказываются окрашенными.

Апертура в оптике - действующее отверстие оптического прибора, определяемое размерами линз или диафрагмами. Угловая апертура - угол "а" между крайними лучами конического светового пучка, входящего в систему.

Двойное лучепреломление - эффект расщепления в анизотропных средах луча света на две составляющие. Впервые обнаружен на кристалле исландского шпата. Если луч света падает перпендикулярно к поверхности кристалла, то на этой поверхности он расщепляется на два луча. Первый луч продолжает распространяться прямо, и называется обыкновенным (о — ordinary), второй же отклоняется в сторону, нарушая обычный закон преломления света, и называется необыкновенным (е — extraordinary). Двойное лучепреломление имеет место в естественных анизотропных средах. Существуют, однако, различные способы получения искусственной оптической анизотропии, т. е. сообщения оптической анизотропии естественно изотропным веществам.

Линейный дихроизм - различие в окраске двулучепреломляющих кристаллов в проходящем свете в двух взаимно перпендикулярных направлениях наблюдения.

Луч обыкновенный (англ. ordinary ray) - луч, показатель преломления которого не зависит от направления распространения в однородной среде. Показатель преломления для обозначается как *no* (от фр. ordinaire).

Луч необыкновенный (англ. extraordinary ray) - луч, показатель преломления которого меняется в зависимости от направления распространения в однородной среде. Показатель преломления для обозначается как *ne* (от фр. extraordinaire). Под этим обозначением часто подразумевается максимально отличающийся от *no* показатель преломления.

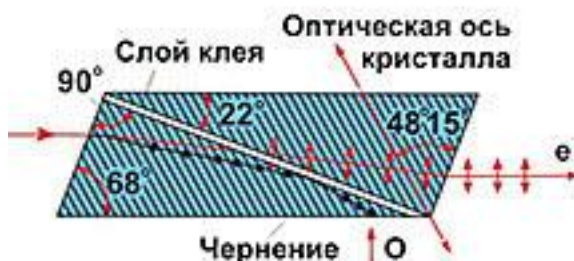
Оптическая анизотропия - различие оптических свойств вещества в зависимости от направления распространения в нём излучения (света) и состояния поляризации этого излучения. Поляризационная структура световых волн существенно проявляется при распространении в анизотропных средах, прежде всего в кристаллах. Естественная оптическая анизотропия большинства кристаллов обусловлена характером их строения — неодинаковостью по разным направлениям поля сил, связывающих частицы в кристаллической решётке, а в случае некоторых оптически-активных кристаллов - также и особенностями возбуждённых состояний электронов и "ионных остовов" в этих кристаллах. Оптически изотропные вещества становятся оптически анизотропными под действием: 1) одностороннего сжатия или растяжения (кристаллы кубической системы, стекла и др.); 2) электрического поля (эффект Керра; жидкости, аморфные тела, газы); 3) магнитного поля (жидкости, стекла, коллоиды). В перечис-

ленных случаях вещество приобретает свойства одноосного кристалла, оптическая ось которого совпадает с направлением деформации, электрического или магнитного полей соответственно указанным выше воздействиям.

Ортогональность - понятие, являющееся обобщением перпендикулярности для линейных пространств с введенным скалярным произведением. Если скалярное произведение двух элементов пространства равно нулю, то они называются ортогональными друг другу. Важной особенностью понятия является его привязка к конкретному используемому скалярному произведению: при смене произведения ортогональные элементы могут стать неортогональными, и наоборот.

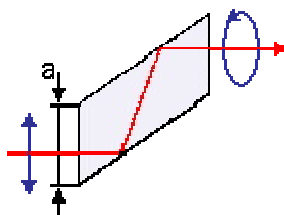
Поляроид - название синтетической пластиковой плёнки, используемой для поляризации света. Обычный свет превращается в плоскополяризованный, проходя через пластинки, сделанные из материала, называемого поляроидом, или через кристаллы кальцита (особая кристаллическая форма CaCO_3), расположенные таким образом, что они образуют так называемую призму Николя.

Призма Николя (сокращенно Николь) - поляризационное устройство, в основе принципа действия которого лежат эффекты двойного лучепреломления и полного внутреннего отражения.

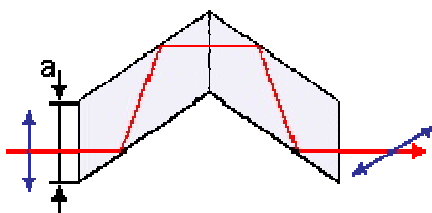


Примечание. Штриховка указывает направление оптических осей кристаллов в плоскости чертежа. Направления электрических колебаний световых волн указаны на лучах стрелками (колебания происходят в плоскости рисунка) и точками (колебания перпендикулярны плоскости рисунка). *o* и *e* – обыкновенный и необыкновенный лучи. Чернение на нижней грани призмы поглощает полностью отражаемый от плоскости склейки обыкновенный луч. Клей - канадский бальзам.

Ромб Френеля действует как ахроматическая волновая пластина. Он может быть одиночным и двойным. Одиночный ромб Френеля служит для сдвига фазы на четверть волны (т.е. на 90°). Сдвиг фазы достигается полным внутренним отражением от поверхностей ромба.



Двойной ромб Френеля, состоящий из двух одиночных, осуществляет сдвиг фазы на полволны (180°).



Поляризационная призма Фуко укороченная с воздушным промежутком – поляризационное устройство, в основе принципа действия которого лежат эффекты двойного лучепреломления и полного внутреннего отражения.



Примечание. Направления электрических колебаний световых волн указаны на лучах стрелками (колебания происходят в плоскости рисунка) и точками (колебания перпендикулярны плоскости рисунка). *o* и *e* — обыкновенный и необыкновенный лучи.

Хроматические aberrации заключаются в паразитной дисперсии света, проходящего через оптическую систему (фотографический объектив, бинокль, микроскоп, телескоп и т.д.). При этом белый свет разлагается на составляющие его цветные лучи, в результате чего изображения предмета в разных цветах не совпадают в пространстве изображений.

Хроматическая поляризация – появление окраски при прохождении белого света через оптическую систему, состоящую из поляризатора, двупреломляющей прозрачной среды (пластинки) и анализатора, вследствие интерференции поляризованных лучей. Используется при исследовании кристаллов и напряжений в твёрдых телах.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5.

МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ПОЛЯРИМЕТРИИ

Метод поляриметрии находит широкое применение в анализе оптически активных веществ (чаще всего углеводов и антибиотиков).

Количественное определение антибиотиков методом поляриметрии.

Анализ литературных источников показал, что Валиевым А.Х. и соавторами [16] разработана методика поляриметрического определения ***азитромицина в фармацевтической субстанции азитромицина***. Методика количественного определения азитромицина: точную навеску субстанции азитромицина (г) помещают в мерную колбу объемом 25,0 мл, добавляют около 10 мл этилового спирта 96%, после встряхивания и растворения субстанции доводят объем раствора тем же растворителем до метки и измеряют угол вращения полученного раствора. Параллельно определяют показатель удельного вращения 2% раствора рабочего стандартного образца азитромицина в 96% этиловом спирте. Испытания проводят при температуре 20°C, рассчитывают среднее пяти измерений угла вращения. Расчет содержания активного вещества азитромицина в субстанции проводят по формуле [16]:

$$X, \% = \frac{\alpha \times 100 \times 25}{[\alpha_D^{20}] \times l \times 0.5}$$

Кроме того, Валиевым А.Х. и соавторами [18] разработана методика количественного определения ***цефазолина натрия в фармацевтической субстанции цефазолина натрия*** методом поляриметрии.

Количественное определение углеводов методом поляриметрии.

Поляриметрическое определение глюкозы в растворе.

Приготовление раствора глюкозы:

ФС на растворы глюкозы для инъекций (5%, 10%, 20% и 40%) требует предварительно приготовить для анализа растворы с содержанием глюкозы от 2 до 5 г. ($C_6H_{12}O_6$). Для этого точно откалиброванной пипеткой отмеривают 20 мл 5% раствора или 10 мл 10% раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл (или соответственно 10 мл 5% раствора на 5 мл 10% раствора в мерную колбу вместимостью 25 мл), вносят 0,2 мл конц. раствора аммиака (для ускорения процесса мутаротации), доводят водой до метки, перемешивают. Полученный раствор заливают в кювету поляриметра и измеряют угол вращения.

Рассмотрим расчет необходимой концентрации глюкозы для поляриметрии на примере 5% раствора глюкозы для инъекций:

5 г. $C_6H_{12}O_6$ – 100 мл раствора

2 г. $C_6H_{12}O_6$ – x мл раствора

x = 40 мл 5% раствора глюкозы и H_2O до 100 мл,
или 20 мл 5% раствора глюкозы и H_2O до 50 мл.

или 10 мл 5% раствора глюкозы и Н₂О до 25 мл.

Примечание: При изготовлении растворов для инъекций глюкозу берут в большем количестве, чем указано в рецепте, с учетом кристаллизационной воды по расчету:

$$X = \frac{a \cdot 100}{100 - B}, \text{ где}$$

а – количество безводной глюкозы, указанное в рецепте;

В – процентное содержание воды в препарате «Глюкоза» по анализу (см. ГФ Х, ст. 311, «Глюкоза. Примечание»).

Так, для приготовления 100 мл 5% раствора для инъекций надо взять водной глюкозы при содержании воды в препарате 10%:

$$X = \frac{5 \cdot 100}{100 - 10} = 5,5 \text{ г. (C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}).$$

Методика количественного определения: объем исследуемого раствора, эквивалентный 2,5 г. глюкозы (50 мл. 5%, 25 мл – 10%, 10 мл – 25%, 6,25 мл. – 40%) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл., прибавляют 0,2 мл гидроксида аммония, доводят объем раствора до метки, перемешивают и оставляют на 40 минут. Измеряют угол вращения полученного раствора на поляриметре. Содержание глюкозы в 1 мл в граммах (X) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{\alpha \times 100}{52,8 \times V \times l}$$

α - угол вращения исследуемого раствора, в градусах; V – объем исследуемого раствора, взятый для определения, в мл.; l – толщина слоя, в дм.; 52,8 – удельное вращение глюкозы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6.

ИНСТРУКЦИЯ ПО РАБОТЕ С ПОЛЯРИМЕТРОМ КРУГОВЫМ СМ-3

НАЗНАЧЕНИЕ.

Поляриметр круговой СМ-3 (рис.1) предназначен для измерения угла вращения плоскости поляризации оптически активными прозрачными однородными растворами и жидкостями.

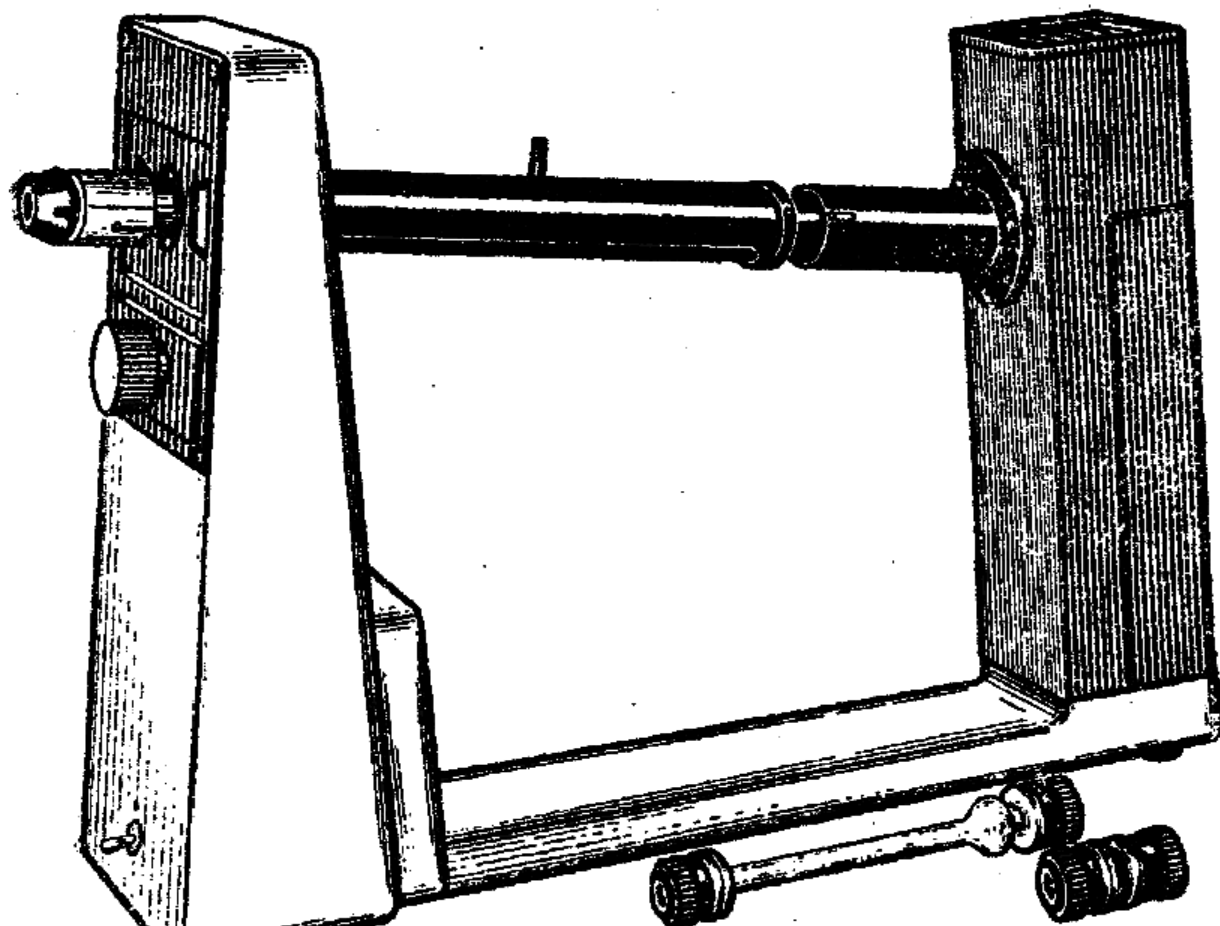


Рис.1. Общий вид поляриметра кругового СМ-3

Поляриметр применяется в медицине, пищевой, химической промышленности и других отраслях народного хозяйства. С поляриметром работают при неярком местном освещении, в чистом незапыленном помещении при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$, относительной влажности воздуха не более 80% к атмосферному давлению (84,0-106,0) кПа (630-800 мм рт. ст.)

В воздухе не должно быть агрессивных паров и газов.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ.

Основная погрешность поляриметра в диапазоне измерений от 0 до $\pm 35^\circ$, не более $\pm 0,04^\circ$

Диапазон показаний угла вращения плоскости поляризации от 0 до 360°

Чувствительность поляриметра $0,04^\circ$

Объем кювет, мл, не более 10; 20

Потребляемая мощность, В-А, не более . . 255

Питание поляриметра от сети переменного тока (220) В частотой, Гц 50

Габаритные размеры, мм . 590X168X405

Масса поляриметра (без комплекта укладок), кг, не более 8

СОСТАВ ПОЛЯРИМЕТРА.

Поляриметр с наклонной осью, визуальный, настольного типа, закрытой конструкции состоит из следующих основных частей:

Поляриметр круговой 2.855.052 (без кюветы) . . . 1 шт.

Кювета 100 мм 5.999.088 . . 1 шт.

Кювета 200 мм 5.999.088-01 . . 1 шт.

Комплект поставки поляриметра приведен в паспорте.

УСТРОЙСТВО И РАБОТА ПОЛЯРИМЕТРА.

Схема оптическая принципиальная (рис. 2)

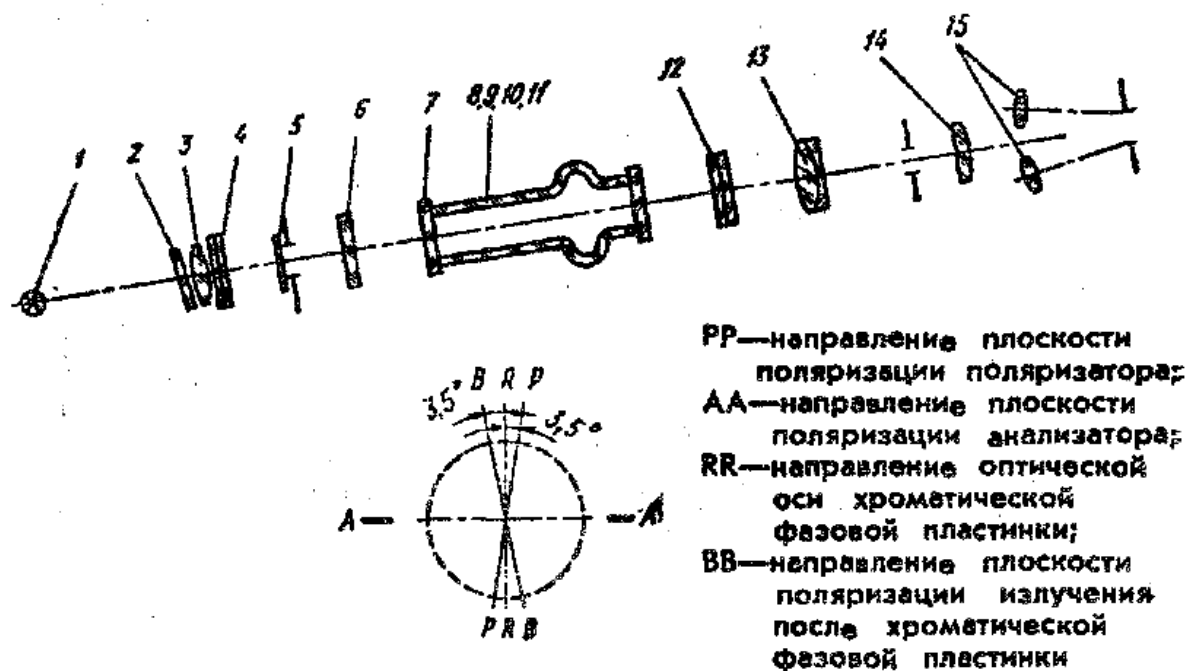


Рис.2. Схема оптическая принципиальная

Оптическая принципиальная схема включает в себя: лампу ДНаС 18-04.2 1, светофильтр 2, конденсор 3, поляризатор 4, хроматическую фазовую пластинку 5, защитное стекло 6, два покровных стекла 7, трубки 8, 9, 10 и 11, анализатор 12, объектив 13, окуляр 14 и две лупы 15.

Схема электрическая принципиальная (рис. 3)

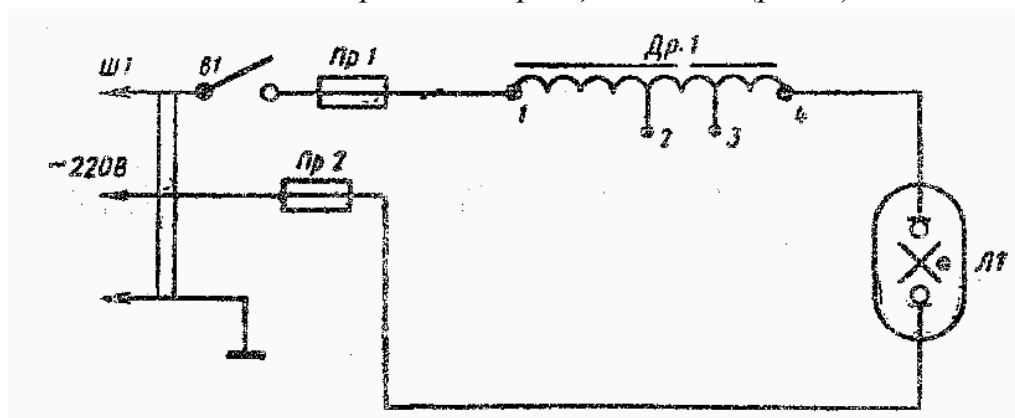


Рис.3. Схема электрическая принципиальная

Электрическая схема включает в себя дроссель Др1, включенный последовательно с лампой Л1 в сеть напряжением 220 В, частотой 50 Гц, через предохранители ПР1 и ПР2 посредством вилки Ш1 и тумблера В1.

Конструкция прибора (рис. 6)

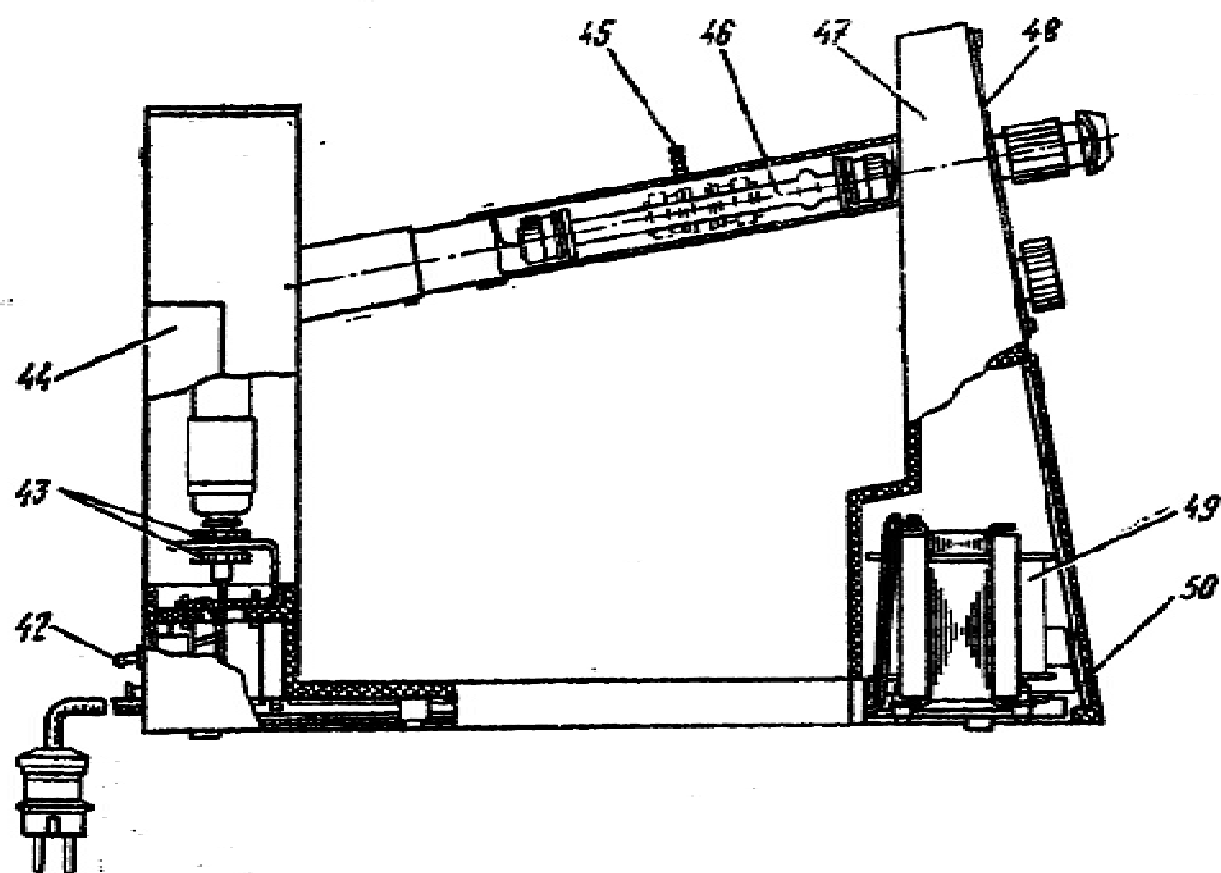


Рис.6. Конструкция прибора в разрезе

Конструктивно поляриметр состоит из следующих основных составных частей: корпуса 47, головки анализатора с линейным поляризатором 48, основания в сборе 49, крышки 50. Натриевую лампу включают тумблером 42. Кюветное отделение закрывают крышкой 45.

Головка анализатора с поляризатором (рис. 4) является измерительной частью поляриметра и состоит из следующих сборочных единиц: поляризационного устройства 33, головки анализатора 24, наблюдательной трубки 28, наглазника 30. Головка анализатора и поляризационное устройство закреплены на концах корпуса кюветного отделения 21.

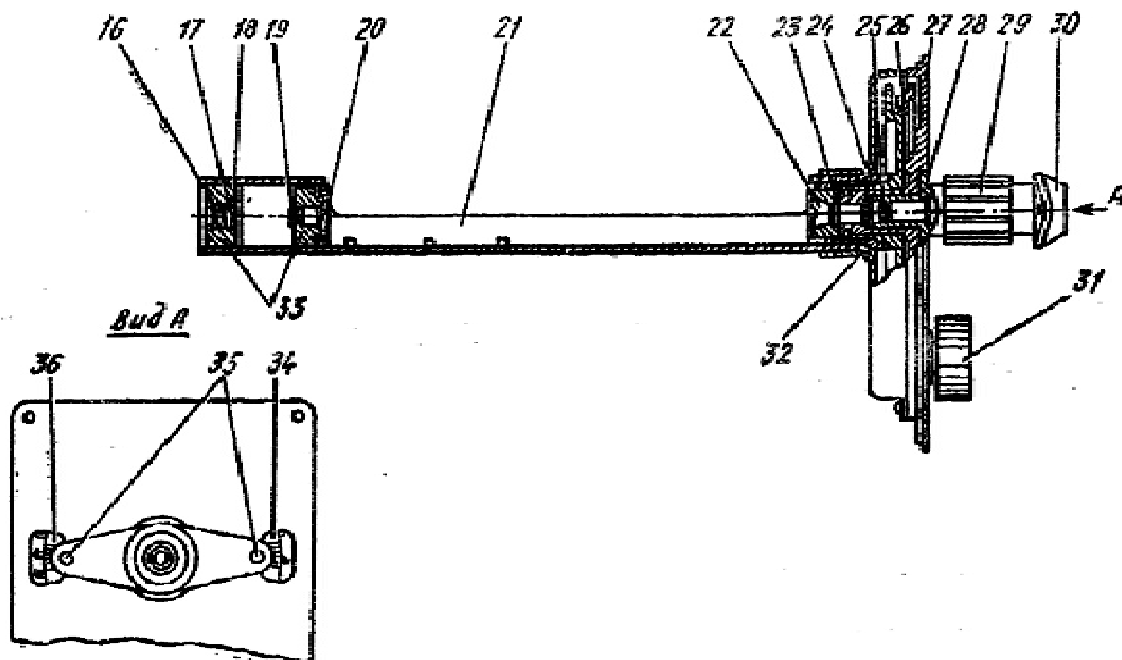


Рис.4. Головка анализатора с поляризатором

Поляризационное устройство состоит из защитного стекла 20, хроматической фазовой пластинки 19, линейного поляризатора 18, конденсора 17 и светофильтра 16. Линейный поляризатор и хроматическая фазовая пластинка крепятся жестко в оправках.

Головка анализатора 24 состоит из втулки 22, линейного поляризатора 23, корпуса 27, фланца 32. Лимб 26 закреплен на цилиндрическом зубчатом колесе.

На лимбе нанесена 360-градусная шкала с ценой деления $0,5^\circ$.

На корпусе 25 закреплены нониусы отсчетных устройств 34, 36, расположенные диаметрально. Каждый нониус имеет 25 делений. Величина отсчета по нониусу $0,02^\circ$.

Вращение лимба осуществляется ручкой 31.

Наблюдательная трубка состоит из объектива 25, диафрагмы и окуляра. Вращением втулки 29 наблюдательная трубка устанавливается на резкое изображение линии раздела поля зрения.

В наглазнике 80 жестко закреплены две лупы 35, через которые снимаются отсчеты со шкалы лимба и отсчетного устройства,

Основание в сборе (рис. 5) состоит из тумблера 39, дросселя 41, основания 40, держателя предохранителя 38 и вилки 37.

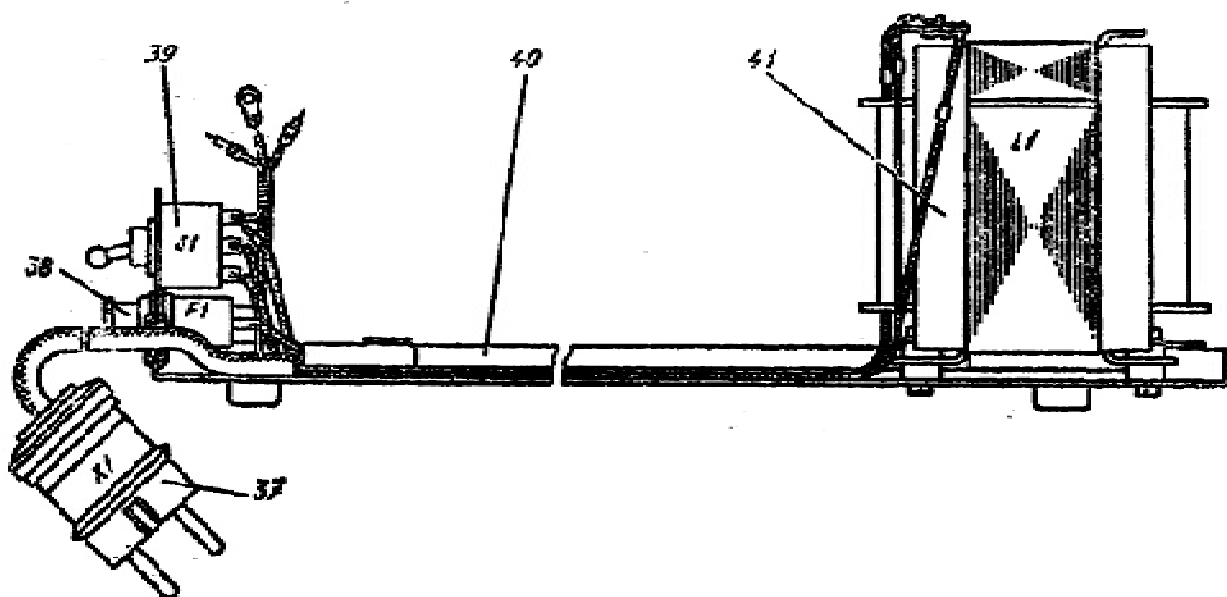


Рис.5. Основание в сборе

Кювета (рис. 7) состоит из трубки со втулками 53, покровных стекол 54, прокладок 55, втулок 56 и гаек 51, 52.

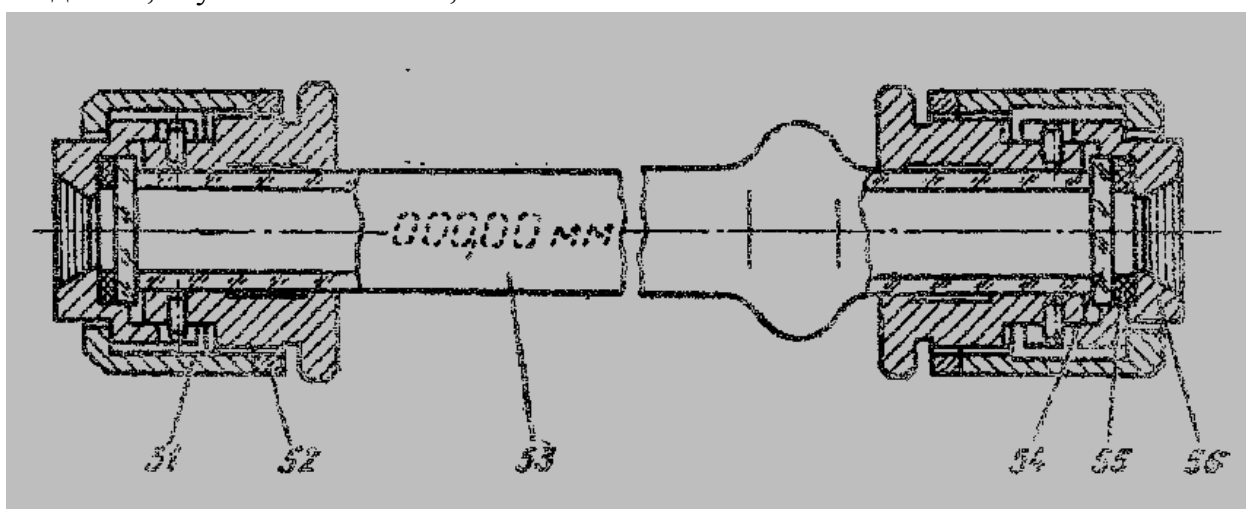


Рис.7. Кювета

На стеклянной трубке имеется выпуклость, необходимая для сбора пузырьков воздуха. На трубке кюветы нанесена ее фактическая длина между торцами,

Принцип действия

В поляриметре применен принцип уравнивания яркостей разделенного на части поля зрения. Разделение поля зрения на части осуществлено введением в оптическую систему поляриметра хроматической фазовой пластинки. Яркости полей сравнения уравнивают вблизи полного затемнения поля зрения. Плоскости поляризации поляризатора и анализатора при равенстве минимальных яркостей полей сравнения составляют угол $86,5^\circ$.

Свет от лампы, пройдя через конденсор к поляризатор, одной частью пучка проходит через хроматическую фазовую пластинку, защитное стекло, кювету и анализатор, а другой частью пучка только через защитное стекло, кювету и анализатор.

Вид поля зрения поляриметра см. на рис. 9.



Рис. 9. Положение лимба и поле зрения после ввода кюветы, наполненной раствором, и вторичной установки окуляра на резкость изображения линии раздела полей сравнения

Уравнивание яркостей полей сравнения производят путем вращения анализатора.

Если между анализатором и поляризатором ввести кювету с оптически активным раствором, то равенство яркостей полей сравнения нарушается. Око может быть восстановлено поворотом анализатора на угол, равный углу поворота плоскости поляризации раствором (рис. 10).

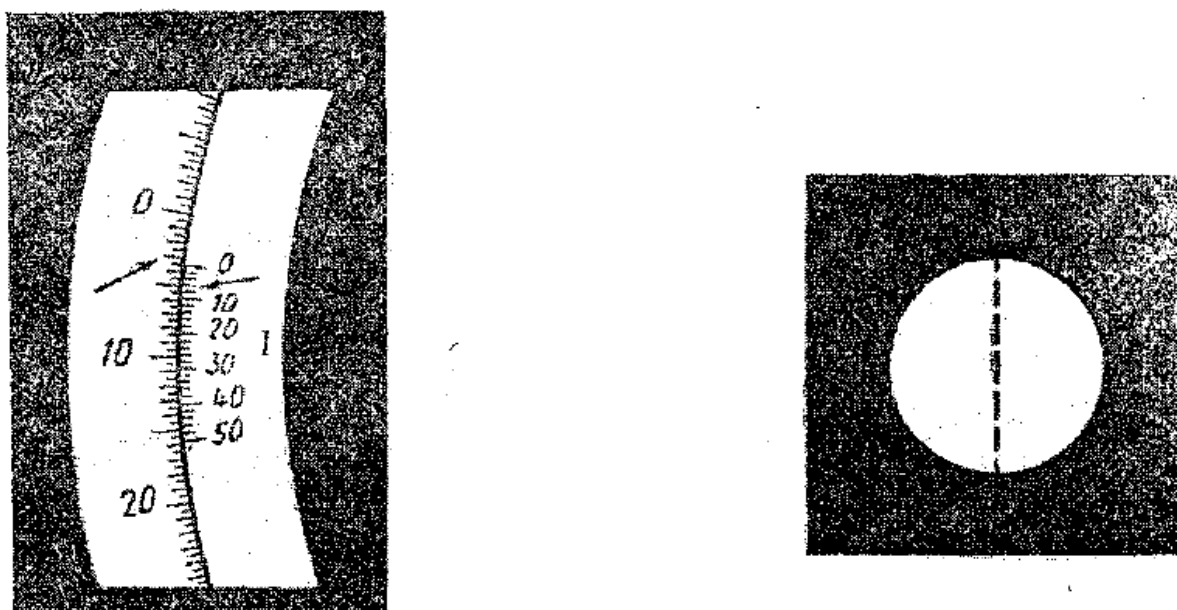


Рис. 10. Положение лимба и поле зрения при установке анализатора на равную яркость полей сравнения в чувствительном положении с кюветой, наполненной раствором

Следовательно, разностью двух отсчетов, соответствующих равенству яркостей полей сравнения с оптически активным раствором и без него, определяется угол вращения плоскости поляризации данным раствором.

По углу вращения плоскости поляризации возможно определение концентрации оптически активных веществ. Для большинства оптически активных веществ удельное вращение мало зависит от концентрации и угол вращения пропорционален концентрации:

$$\alpha = [\alpha] \cdot L \cdot C, \quad (1)$$

где α — угол вращения плоскости поляризации в градусах;
 $[\alpha]$ — удельное вращение измеряемого оптически активного вещества для длины волны 589 нм и при температуре 20°С;

L — длина кюветы в дм;

C — концентрация в г/см³.

Зная угол вращения плоскости поляризации в градусах, можно определить концентрацию вещества в г/см³:

$$C = \frac{\alpha}{[\alpha] \cdot L} \quad (2)$$

При измерении на поляриметре угла вращения плоскости поляризации правовращающими оптически активными растворами отсчеты по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от 0 до 35°.

При измерении угла вращения плоскости поляризации левовращающими оптически активными растворами отсчеты по шкале первого отсчетного устройства и лимбу будут от 360 до 325°, величина угла вращения определяется: отсчет по шкале первого отсчетного устройства и лимбу минус 360°.

При необходимости можно проводить измерения углов вращения плоскости поляризации более $\pm 35^\circ$. Погрешность измерения в данном случае может быть определена экспериментально, путем определения по результату измерения удельного вращения вещества и сравнения его со справочными данными

ТАРА

Окуляр поляриметра обертывают папиросной бумагой. Поляриметр укладывают в фанерный ящик. Смещение поляриметра внутри ящика не допускается. Футляр деревянный для кювет и ЗИП укладывают в карман фанерного ящика.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ

При получении поляриметра необходимо осмотреть его и проверить комплектность согласно паспорту.

Поляриметр нуждается в бережном обращении и систематическом уходе в процессе эксплуатации. Нельзя прилагать больших усилий при перемещении подвижных

частей поляриметра. Следует регулярно до и после работы обтирать чистой и мягкой салфеткой все открытые оптические детали.

В нерабочее время поляриметр следует хранить под чехлом (из комплекта).

Поляриметр необходимо оберегать от попадания на него исследуемого раствора. Измерения следует начинать через 10 минут после включения лампы поляриметра. Кювета 46 (рис. 6) с исследуемым раствором устанавливается в кюветное отделение поляриметра до соответствующего упора так, чтобы середина кюветы располагалась в середине кюветного отделения.

Перед измерением кювета с исследуемым раствором должна быть в кюветном отделении поляриметра не менее одной минуты, если исследуемый раствор находился в рабочем помещении.

Время непрерывной работы поляриметра не более четырех часов с последующим перерывом не менее одного часа.

Срок службы поляриметра шесть лет, включая ремонты.

Если прибор эксплуатируется в полутемном помещении, необходима адаптация оператора не менее 5 минут

ПОРЯДОК РАБОТЫ

1. Вскрыть ящик с поляриметром.
2. Вынуть поляриметр из ящика и выдержать его в рабочем помещении не менее суток.
3. С окуляра снять папиросную бумагу.
4. Протереть поляриметр чистой салфеткой.
5. Поляриметр включить в сеть переменного тока. Вращением втулки установить окуляр так, чтобы видеть резкое изображение линии раздела полей сравнения.
6. Проверить правильность расположения лампы путем прикладывания матированного стекла или сигаретной бумаги к втулке анализатора.

Выходная диафрагма должна быть равномерно освещена.

Если освещение неравномерно, снять крышку 44 (см. рис. 6) и в соответствии с разделом 9 описания отъюстировать осветитель.

7. Вращением анализатора можно уравнивать яркости полей сравнения при больших и меньших яркостях, но измерения проводить только при чувствительном положении анализатора, которое характеризуется тем, что: поля сравнения уравнены при меньших яркостях; незначительное вращение анализатора вызывает резкое нарушение равенства яркостей полей сравнения.

СМЕНА ЛАМПЫ

Перегорание лампы не является причиной для рекламации, так как она имеется в ЗИП и ее легко можно заменить.

Лампу заменяют следующим образом: снять крышку 44 (см. рис. 6). Лампу вывернуть из патрона и заменить новой. После замены лампы, путем перемещения осветителя вверх, вниз, вправо и влево, добиться максимальной и равномерной освещенности поля зрения. Осветитель можно перемещать вверх и вниз; вправо и влево при помощи гаек 43. После замены лампы осветитель закрыть крышкой 44.

ЧИСТКА КЮВЕТ И НАПОЛНЕНИЕ ИССЛЕДУЕНЫМ РАСТВОРОМ

Перед началом измерений кювету необходимо тщательно прочистить. С этой целью через трубку кюветы протолкнуть пробку из фильтровальной бумаги, пропитанной спиртом. Покровные стекла протереть салфеткой, смоченной в спирте. Перед наполнением кюветы раствором на один, конец трубки положить; покровное стекло и резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой.

Наполнять кюветы раствором до тех пор, пока на верхнем конце кюветы не появится выпуклый мениск. Этот мениск сдвинуть в сторону при помощи покровного стекла. Затем на покровное стекло положить резиновую прокладку, прижать втулкой и затянуть гайкой.

Гайку 51 (см. рис. 7) затянуть так, чтобы не было натяжений в покровных стеклах и кювета не подтекала.

После наполнения кюветы исследуемым раствором покровные стекла с наружной стороны должны быть тщательно протерты мягкой салфеткой.

В кювете не должно оставаться воздушных пузырьков.

Если они имеются, то их необходимо наклонами завести в утолщенную часть кюветы, чтобы они не мешали наблюдению.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛА ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМ РАСТВОРОМ

Определение нулевого отсчета производят с кюветой, наполненной дистиллированной водой. Вращением втулки наблюдательной трубки установить окуляр по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения. После этого, вращая ручку 31 (см. рис. 4), повернуть анализатор и добиться равенства яркостей полей сравнения в чувствительном положении. При этом в поле зрения не должно наблюдаться окрашивания частей поля зрения и не должно быть заметно резкого выделения стороны хроматической фазовой пластинки. Если в поле зрения наблюдается окрашивание, то необходимо немного отжать покровные стекла кюветы. Резкое выделение стороны хроматической фазовой пластинки может происходить от неправильной установки лампы.

Установку на равномерную яркость полей сравнения повторить пять раз со снятием отсчетов по шкале лимба и отсчетного устройства и вычислением среднего арифметического значения. Полученное значение является нулевым отсчетом.

Оптически активные растворы, которые подлежат исследованию, должны быть прозрачными, не иметь взвешенных частиц. Для определения угла вращения плоскости поляризации кювету 46 (см. рис 6) с исследуемым раствором поместить в кюветное отделение поляриметра и закрыть крышкой 45. Затем установить втулкой окуляр наблюдательной трубки по глазу на резкое изображение линии раздела полей сравнения.

Плавным и медленным поворотом анализатора установить равенство яркостей полей сравнения (рис. 10) и снять отсчет следующим образом: определить, на сколько градусов повернута шкала лимба по отношению к шкале первого отсчетного устрой-

ства, затем по штрихам первого и второго отсчетных устройств, совпадающим со штрихами шкалы лимба, отсчитать доли градуса.

Величина отсчета по нониусу $0,02^\circ$.

Оцифровка отсчетного устройства: «10» соответствует $0,10^\circ$; «20» соответствует $0,20^\circ$ и т. д.

К числу градусов, взятых по шкале лимба первого отсчетного устройства, прибавить средний арифметический отсчет по шкале первого и второго отсчетного устройства. Таких наводок сделать пять и взять среднее арифметическое из них. Из полученного среднего арифметического отсчета вычесть нулевой отсчет.

Пример 1. При определении нулевого положения с кюветой, наполненной дистиллированной водой, был получен результат $0,06^\circ$ (рис 8),

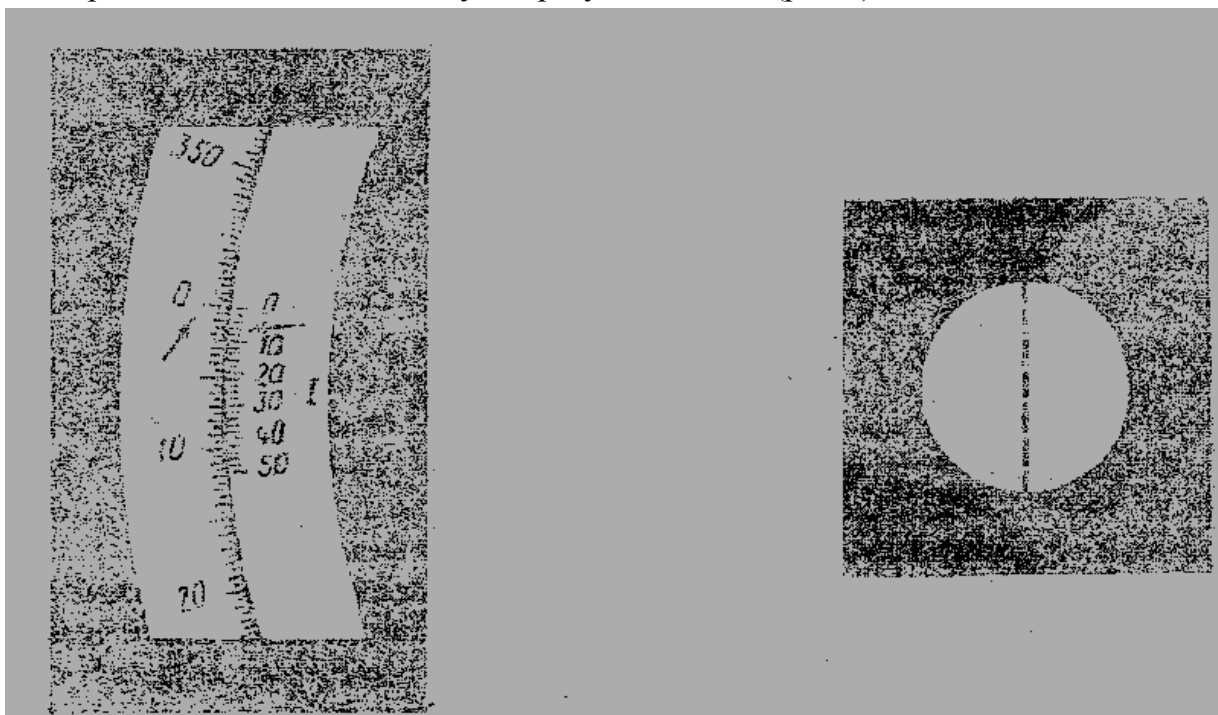


Рис.8. Положение лимба и поле зрения при установке анализатора на равную яркость полей сравнения в чувствительном положении при введенной кювете, наполненной водой (нулевое положение)

а после ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором, получен отсчет $3,56^\circ$ (рис 10).

Разность в отсчетах между конечной и начальной установками равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора: $3,56^\circ - 0,06^\circ = 3,50^\circ$

Пример 2. После ввода кюветы, наполненной исследуемым раствором с левым вращением, был получен результат $357,14^\circ$. В этом случае нулевой отсчет следует принять равным $360,06^\circ$. Разность между конечным и нулевым отсчетом равна углу вращения плоскости поляризации исследуемого раствора: $357,14^\circ - 360,06^\circ = -2,92^\circ$

Примечание. Если температура окружающей среды отличается от $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$, то для обеспечения измерения с погрешностью $\pm 0,04^\circ$ необходимо учитывать зависимость угла вращения плоскости поляризации от температуры. Эта зависимость различна для различных веществ и может быть определена опытным путем.

Александр Юрьевич Петров
Владимир Алексеевич Зырянов
Ольга Александровна Мельникова
Михаил Юрьевич Кинев
Сергей Анатольевич Главатских
Наталья Валерьевна Словеснова
Павел Александрович Овчаренко
Елена Сергеевна Кох

Поляриметрия в фармацевтическом анализе

Учебно-методическое пособие по фармацевтической химии

Редактор В.В. Кривонищенко

Подписано в печать

Формат

Тираж